



TITLE:

硫化鉍物中の微量成分に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

西山, 孝

CITATION:

西山, 孝. 硫化鉍物中の微量成分に関する研究. 京都大学, 1978, 工学博士

ISSUE DATE:

1978-07-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r3638>

RIGHT:



硫化鉍物中の微量成分に関する研究

1978年2月

西山孝

硫化鉍物中の微量成分に関する研究

1978年2月

西 山 孝

目 次

第Ⅰ章 緒 論	1
第1節 研究の目的	1
第2節 従来の研究	1
第3節 研究の方法	4
第Ⅱ章 実験方法ならびに装置	7
第1節 緒 言	7
第2節 鉍物分離	7
第3節 選別試料中に含まれる不純物の量	9
第4節 発光分光分析法	9
第5節 X線回折による単位格子定数および結晶粒子の大きさの測定	13
第Ⅲ章 原子吸光分光分析	15
第1節 緒 言	15
第2節 分析装置および溶液の作成	15
第3節 試料溶液の調整	17
第4節 バックグラウンドの問題	17
第5節 共存元素の検量線への影響	19
第6節 経時変化	19
第7節 試薬の問題	22
第8節 不溶解沈澱物	22
第9節 結 言	23
第Ⅳ章 黒鉍鉍床から産する硫化鉍物中の微量成分	25
第1節 緒 言	25
第2節 釈迦内鉍山の鉍床および試料採取位置	25
第3節 試 料	28

第4節	発光分光分析法による定性分析	28
第5節	定性分析結果の考察	36
第6節	原子吸光分光分析法による定量分析	38
第7節	格子定数の測定	41
第8節	コロフォーム組織を示す黄鉄鉱の粒子の大きさ	44
第9節	考 察	45
第10節	結 言	48
第Ⅴ章	釈迦内鉱山産鉱石における銀の賦存状態とその回収について	51
第1節	緒 言	51
第2節	研究試料	51
第3節	EPMAによる鉱物中の銀品位	52
第4節	鉱石、鉱石鉱物および浮選精鉱中の銀品位	53
第5節	鉱石および浮選精鉱中の四面銅鉱	54
第6節	浮選における四面銅鉱の挙動	56
第7節	結 言	56
第Ⅵ章	キースラーガー型鉱床から産する硫化鉱物中の微量成分	58
第1節	緒 言	58
第2節	地質と試料採取位置	58
第3節	試 料	61
第4節	発光分光分析法による定性分析	63
第5節	Co, Ni の定量分析	65
第6節	EPMAによる観察	65
第7節	考 察	69
第8節	地化学探査への応用	73
第Ⅶ章	下川鉱山産鉱石におけるコバルトの賦存状態とその回収について	74
第1節	緒 言	74
第2節	鉱体および鉱種とCo含有量との関係	74
第3節	各種鉱物とCo含有量との関係	75

第4節	Co含有量と磁性との関係	76
第5節	結 言	82
第Ⅷ章	硫黄同位体の研究による下川鉱床の硫黄の起源と生成環境	84
第1節	緒 言	84
第2節	試料と分析方法	84
第3節	分析結果	86
第4節	考 察	88
第5節	結 言	92
第Ⅸ章	硫化鉱物中の微量成分の挙動	94
第1節	緒 言	94
第2節	鉱床型と鉄硫化鉱物中のNi, Co含有量	94
第3節	鉱床と母岩における硫化鉄鉱中の微量成分の相違	97
第4節	微量成分の各鉱物への分配について	103
第Ⅹ章	結 論	108

第1章 緒 論

第1節 研究の目的

硫化鉱物中には、主成分元素以外に多くの元素が微量成分として含まれていることは古くから知られている。近年分析技術の進歩は目ざましく、微量成分に関する知識は漸次増大の傾向にあるとはいえ、含まれる量が微量であるため、主成分元素の研究に比べると、微量成分の研究は遅れているのが現況である。

一方、微量成分の挙動を知ることや近年進展の著しい同位体組成の研究は、鉱床の成因を考えるうえで、重要な課題となってきた。また微量成分の研究は、応用面として地化学探査や選鉱の分野にも基礎的な資料を提供している。

そこで、本研究では、層状硫化物鉱床を対象に、硫化鉱物中の微量成分の分布状態と硫黄の同位体組成を明らかにし、鉱床構成物質の起源、移動、濃集の過程および鉱化作用の物理化学的環境を究明することを目的とするとともに、微量成分の鉱物学的意味、選鉱学、地化学探査への応用についても言及した。

第2節 従来の研究

(1) 硫化鉱物中の微量元素に関する従来の研究

硫化鉱物中の微量元素の研究は、19世紀に新元素の発見を目的として始められた。たとえば1863年には閃亜鉛鉱からインジウムが、1873年には同じく閃亜鉛鉱からガリウムが発見された。20世紀になると、発光分光分析法の発達にともない、迅速かつ簡便に定性ないし定量分析ができるようになり、研究は一段と進展し、Goldschmidt(1954)、Rankama and Sahama(1950)などによってすぐれた業績が残された。またFleischerは、1955年に、それまでに蓄積された硫化鉱物中の微量成分に関する資料を鉱物種ごとに整理し、総括した。この論文において、Fleischerは硫化鉱物とそれらに含まれる微量元素との関係を統計的に処理し、硫化鉱物が多種類の微量元素を含んでいることについて、次のように述べている。すなわち、硫化鉱物の多くは共有結合とイオン結合の両方の性質をもち、イオン半径および電荷の類似する元素も、共有結合半径の類似した元素もとりにこまれるため、硫化鉱物は多種類の微量元素を含むことが可能であると説明した。

Fleischerの総括的研究以後、最近20年余の間に微量成分の研究はさらに進歩し、原子吸光

分光分析法，エレクトロン・マイクロプローブ・アナライザー（EPMA）に代表される分析技術の向上とともに，熱力学や合成鉱物の研究成果が微量成分の研究にも応用されるようになり，研究目標も，地質温度計，固溶体の生成機構，鉱床構成元素の起源，変質作用などの解明および地化学探査への応用と多岐にわたってきている。しかしいずれの分野においても，まだ未解決の問題が多く，とくに実験的・理論的に得られた成果は，どの程度まで自然界の硫化鉱物に適用できるかは問題である。なぜならば，微量成分がとりこまれる機構として，固溶体生成，表面吸着，包摂などが考えられるが，実験的・理論的な立場では，固溶体生成によりとりこまれる微量成分のみを考慮しているからである。したがって微量成分の研究をさらにすすめるためには，実験的・理論的な研究とともに，まず自然界における硫化鉱物中の微量元素の分布状態を把握することが重要と思われる。

次に，1955年以降の個々の主な研究について述べる。まず地質温度計では，Kullerud（1953）がZnS-FeS系の状態図から閃亜鉛鉱中のFeSが地質温度計に利用できることを示唆した。その後，閃亜鉛鉱中のFeSの量は生成温度だけでなく，硫黄の分圧によっても影響されることが明らかにされ，閃亜鉛鉱地質温度計の適用できる範囲は限定されたものになった（Barton and Toulmin 1966）。わが国における微量成分による地質温度計の研究は，閃亜鉛鉱中のFeSの量の研究や黄鉄鉱中の微量元素と鉱床の深さとの関係を論じた研究がある（滝本・港・広野，1960，1961，1963）。また港（1958，1968）は成因や生成条件を異にする硫化物鉱床中のSeを検討し，硫化鉱物中のSeあるいはSe/Sの値を地質温度計に利用しようと試みた。

微量成分の分配係数による地質温度計は熱力学の理論にもとづくもので，次のようなことが明らかにされている。二鉱物間の微量成分の分配係数はいくつかの条件を満たしている時，生成温度と圧力に依存しており，実験的に圧力の影響は少ないことが確かめられているので分配係数は地質温度計として利用できる（Kertx, 1959, 1961; McIntire, 1963; Bathke, Barton, and Page, 1959; Halbig and Wright 1969）。

Bathke and Barton (1966) は閃亜鉛鉱と方鉛鉱とを種々の条件のもとで合成し，閃亜鉛鉱一方鉛鉱におけるCd, Mn, Seの分配係数を求め，分配係数による地質温度計を作成した。さらにHall, Rose, and Simon (1971) らは，この地質温度計を天然産の閃亜鉛鉱一方鉛鉱に適用したところ，Seを除いてCd, Mnからの生成温度は妥当であると発表した。しかしこの方法は，他の地質温度計（たとえば同位体地質温度計や液体包有物地質温度計）に比べて，ばらつきも大きく分析方法にも問題がある。そこで，今後の研究として，閃亜鉛鉱一方鉛鉱以外の鉱物対と微量元素の組合せによる地質温度計の開発も望まれるところである。

固溶体の生成機構に関する研究では，格子定数と微量成分との関係に大きな成果がみられる。

たとえば、1961年に Skinner によって、閃亜鉛鉱が FeS, MnS, CdS と固溶体を生成すると、それぞれの含有量に比例して格子定数が変化することが明らかにされ、格子定数と微量成分との関係式が求められた。わが国においても、滝本・港・広野 (1960, 1963) は閃亜鉛鉱および黄鉄鉱の格子定数と微量成分との関係を詳細に論じ、Togari (1961) も閃亜鉛鉱の微量成分、色、格子定数などについて検討している。

次に鉱床構成元素の起源を明らかにした研究としては、硫化物中の Fe/Ni とかんらん石中の Fe/Ni の相関関係から西オーストラリアのニッケル鉱床の起源を論じた研究 (Binns and Groves, 1976) があり、わが国では、酒井・大串・山本 (1969) が硫化鉱床の微量成分 (Co, Ni, Se) と $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の比を用いて起源物質についての研究を行なっている。

さらに、鉱床の起源物質ならびに変質作用、地化学探査を扱った研究は数多く、わが国のもののみをあげても、高橋 (1963, 1966), 椎川 (1966) の黒鉱鉱床、立見 (1952), 伊藤・兼平 (1967), 土井 (1962) のキースラーガー型鉱床、滝本・港・広野 (1960, 1961, 1963 など) の接触交代鉱床および鉱脈鉱床、山岡 (1959) の接触交代鉱床、藤木 (1964) の鉱脈鉱床などをあげることができる。これらの研究は地球化学的な観点から、各鉱床の微量元素の特異性ならびに分布状態を野外調査の資料とあわせて検討したものである。しかしこれらの研究の大半は岩石あるいは鉱石のバルク分析によるもので、硫化鉱物中の微量成分の詳細な検討を行うためには、鉱物分離を行ない、鉱物種毎に含まれる微量成分の分布状態を知る必要があろう。

(2) 硫黄の安定同位体に関する従来の研究

安定同位体地質学が始められたのは、第二次大戦以降のことであるが、その発展はめざましく、現在では独立した学問分野として扱われている程である。

この分野では質量のごくわずかな差を問題にするので、そのような差が相対的に顕著に現われる軽元素群 (水素、炭素、酸素、硫黄など) が研究の対象となっており、そのなかで硫黄の同位体組成は硫化物鉱床の成因および生成温度を推定するうえで、重要な役割を果たしている。

いままでに、硫黄の同位体の研究は多数行なわれており、普通、試料の同位体組成は、隕石 (Cañon Diablo) のトロイライトを標準試料にとり、その硫黄の同位体との偏差 $\delta^{34}\text{S}$ で表わされている。硫化物鉱床についてみると、火成岩源と考えられる鉱床の硫黄は隕石の硫黄に比較的近く、かつ狭い変動幅の $\delta^{34}\text{S}$ 値を示すのに対し、堆積性鉱床の硫黄では一般に著しく広い $\delta^{34}\text{S}$ 値の分布を示すのが特徴である。この原因については、天然のさまざまな酸化還元反応に伴う同位体分別によると考えられている。一方、実験室において、種々の物理化学的・生物化学的な環境を想定して、無機化学酸化還元反応によるもの、生化学酸化還元反応によるものに分け、それぞれについて $\delta^{34}\text{S}$ 値の分布状態が詳しく検討されている (たとえば Ohmoto

1972; Nakai and Jensen, 1964)。そこで、現在では、実験から得られた成果と硫化物鉱床の $\delta^{34}\text{S}$ 値の分布状態とを比較検討することによって、鉱床の硫黄の起源を推定することが可能になっている。

同位体地質温度計は、同位体変換反応の平衡定数が温度に依存していることにもとづくもので、共存する 2 鉱物間の $\delta^{34}\text{S}$ 値の相違から生成温度を求めるものである。すでに実験的に硫化物硫黄同位体温度スケールは作成されており、同一鉱石においていくつかの鉱物対から求められた生成温度はよい一致を示しているので、現在もっとも正確な地質温度計の一つである。しかし、これを適用するためには、前提条件として鉱物対が同位体交換平衡であることが必要である。

第 3 節 研究の方法

すでにのべたように、微量成分に関する研究の評価は分析の精度と分析試料の内容とが重要な要素といえよう。そこで、本研究では、分析は現在微量元素の定量にもっとも信頼のおける原子吸光分光分析法により行い、分析方法については必要かつ十分に検討した。分析試料に関しては、従来用いられている鉱物分離法を同一試料に対して繰り返し施し、できるかぎり不純物が混入しないように努めた。

得られた分析結果および同位体組成比は、野外調査資料、格子定数の値などと比較検討し、微量成分における鉱床学的意味を明らかにするよう努めるとともにその応用面についても考察した。

なお研究の対象としては、比較的地質構造の解明がすすんでいる釈迦内鉱山（黒鉱鉱床）と下川鉱山（キースラーガー型鉱床）を選んだ。両鉱山は、現在稼行されているわが国の代表的な鉱山である。

参 考 文 献

- Barton, P. B. Jr. and Toulmin, P. (1966): Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, 61, 815 ~ 849.
- Bethke, P. M., Barton, P. B. Jr. and Page, N. J. (1958): Preliminary experiments on the distribution of selenium between coexisting sulfides (abstract). *Geol. Soc. America Bull.*, 69, 1759.
- Bethke, P. M. and Barton, P. B. Jr. (1959): Trace element distribution as an indication of pressure and temperature of ore deposition (abstract). *Geol. Soc. America Bull.*, 70, 1569 ~ 1570.
- Bethke, P. M. and Barton, P. B. Jr. (1971): Distribution of some minor elements between coexisting

- minerals. *Econ. Geol.*, 66, 140 ~ 163.
- Binns, R. A. and Groves, D. I. (1976): Iron-nickel partition in metamorphosed olivine-sulfide assemblages from Perseverance, Western Australia. *Am. Miner.*, 61, 782 ~ 787.
- 土井正民 (1962) : 別子付近の三波川変成帯とこれに伴う含銅硫化鉄鉱床. 鉱山地質, 12, 63 ~ 83.
- Fleischer, M. (1955): Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol. Fiftieth Anniv. vol.*, 970 ~ 1024.
- 藤木良規 (1964) : 河守鉱山産硫化鉄物および付近の火成岩類中の微量元素の地球化学的研究. 鉱山地質, 14, 48 ~ 57.
- Ghosh-Dastidar, P., Pajari, G. E. Jr. and Trembath, L. T. (1970): Factors affecting the trace element partition coefficients between coexisting sulfides. *Econ. Geol.*, 65, 815 ~ 837.
- Goldschmidt, V. M. (1954): *Geochemistry*. Oxford Univ. Press.
- Halbig, J. B. and Wright, J. D. (1969): Distribution of selenium between hydrothermally synthesized sphalerite and galena at trace-level concentration (abstract). *Trans. America Geophys. Union*, 50, 339.
- Hall, W. E., Rose, H. J. Jr. and Simon, F. (1971): Fractionation of minor elements between galena and sphalerite, Darwin Lead-Silver-Zinc Mine, Inyo County, California and its significance in geothermometry. *Econ. Geol.*, 66, 602 ~ 606.
- 伊藤司郎・兼平慶一郎 (1967) : 滋賀県土倉鉱床の硫化鉄物の微量成分. 鉱山地質, 17, 251 ~ 260.
- Kretz, R. (1959): Chemical study of garnet, biotite, and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals. *Jour. Geol.*, 67, 371 ~ 402.
- Kretz, R. (1961): Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet. *Jour. Geol.*, 69, 361 ~ 387.
- Kullerud, G. (1953): The FeS-ZnS system a geological thermometer. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, 32, 61 ~ 147.
- McIntire, W. L. (1963): Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1209 ~ 1264.
- 港種雄 (1961) : 硫化物鉱床に伴う微量成分の配分挙動. 水曜会誌, 14, 301 ~ 304.

- 港種雄 (1968) : 硫化物鉱床における Se の挙動. 九十九地学, 11 ~ 19.
- Nakai, N. and Jensen, M. L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochem. Cosmoch. Acta*, 28, 1893 ~ 1912.
- Ohomoto, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal deposits. *Econ. Geol.*, 67, 551 ~ 578.
- Pantó, G. and Pantó G. (1972): Electron-probe check of Fe-distribution in sphalerite grains of the Nagyörzsöny hydrothermal ore deposits. Hungary. *Mineral. Deposita*, 7, 126 ~ 140.
- Rankama, K. and Sahama, Th. G. (1950): *Geochemistry*. The Univ. of Chicago Press.
- 酒井均・大串融・山本雅弘 (1969) : 硫化物鉱床における微量成分 (Co, Ni, Se) と $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比について. 鉱床総研連絡紙, 第 14 号, 7 ~ 17.
- 佐々木昭 (1971) : 同位体地質温度計. 鉱山地質, 21, 378 ~ 393.
- 椎川誠 (1966) : 鉱床ならびにその上下盤の岩石中の微量成分. 日鉱誌, 82, 1051 ~ 1064.
- Skinner, B. J., Barton, P. B. Jr. and Kullerud, G. (1959): Effect of FeS on the unit-cell edge of sphalerite. *Econ. Geol.*, 54, 1040 ~ 1046.
- Skinner, B. J. (1961): Unit-cell edge of natural and synthetic sphalerites. *Am. Mineral.*, 46, 1399 ~ 1411.
- 高橋清 (1963) : 硫化鉱物の微量成分の地球化学的研究. 地調報告, 199, 1 ~ 67.
- 高橋清 (1966) : 黒鉱および黒鉱鉱物の微量成分. 日鉱誌, 82, 1065 ~ 1071.
- 滝本清・港種雄・広野修一郎 (1958) : 共生する数種の硫化鉱物中における Se の配分. 岩鉱, 42, 161 ~ 170.
- 滝本清・港種雄・広野修一郎 (1960) : 埼玉県秩父鉱山産閃亜鉛鉱の格子常数と微量成分との関係について. 水曜会誌, 14, 186 ~ 189.
- 滝本清・港種雄 (1961) : 鉱床の温度型と硫化鉱物中の微量成分との関係について. 鉱山地質, 11, 331 ~ 337.
- 滝本清・港種雄・広野修一郎 (1963) : 黄鉄鉱中の微量成分と格子常数について. 岩鉱, 50, 118 ~ 131.
- 立見辰雄 (1952) : 宮崎県槇峰鉱山産含銅硫化鉄鉱の鉱石としての性質. 鉱山地質, 2, 140 ~ 150.
- 山岡一雄 (1959) : 宮崎県土呂久鉱山の地質ならびに鉱化作用について. 鉱山地質, 9, 1 ~ 13.

第Ⅱ章 実験方法ならびに装置

第1節 緒 言

採取した試料について次のような順序で実験を行なった。(i) 顕微鏡観察およびX線粉末回折法により試料の主要構成鉱物および組織を調べる。(ii) 目的鉱物を分離する。(iii) 発光分光分析法により定性分析を行なう。(iv) 原子吸光分光分析法により定量分析を行なう。(v) X線回折法により単位格子定数および結晶粒子の大きさを測定する。(vi) 質量分析計により硫黄の同位体比を測定する。(i)については従来より行なわれている研究方法でとくに問題はないが、(ii)～(v)については、あらかじめ分離条件、測定条件などの設定が必要であるので、それらについて以下に述べる。とくに原子吸光分光分析に関しては、近年急速に発達した方法であり、測定条件について種々の検討が必要であるために章を改ためて記述する。

第2節 鉱物分離

硫化鉱物は、一般にそれらの物理的・化学的性質が類似しているものが多く、黒鉱石やキースラーガー型鉱石のようにこまかく密雑していると、分離はきわめて困難で多くの時間を必要とする。しかし選択的溶脱法、比重の差を利用する分離法、磁力選別法、浮遊選鉱法などを繰り返して用いると分離は可能である。次に個々の分離方法について述べる。

1) 選択的溶脱法

- ① 金属アルミニウムと塩酸溶液：濃塩酸にアルミニウムを加えた溶媒には閃亜鉛鉱、黄銅鉱および方鉛鉱などは溶解するが、黄鉄鉱はほとんど影響を受けないので、複雑な鉱石から黄鉄鉱のみを抽出するのにこの方法は適当である。
- ② 弗酸溶液：石英は弗酸に溶けるが、硫化鉱物は溶けないものが多い。したがって弗酸溶液によって硫化鉱物中の石英を溶脱することができる。

2) 比重の差を利用する分離方法

これには重液を用いる方法と水ひ管を用いる方法の二つがあり、重液法では硫化鉱物の比重は一般に大きいので、クレリシ重液がもっとも適当である。クレリシ重液は毒性は強いが鉱物と反応することが少なく、また比重の調節も容易である。これは温度を上げて用いると比重 4.9 以上になり、黄鉄鉱でも浮く状態になる。

水ひ管法では Frost の水ひ管 (Frost, 1959) を一部改良して使用した (図 2-1)。

本水ひ管では比重は水量により調節されるので、5以上の重い鉱物についても分離が可能である。しかし分離精度はあまりよくない（三野，1962）。

3) 磁力選別法

鉍石鉍物には強い磁性を示す磁鉄鉍や磁硫鉄鉍から、ほとんど磁性を示さない黄鉄鉍まで、鉍物により磁性は異なっている。また同鉍物種でも、閃亜鉛鉍ではFeの含有量によって、磁性を示すものから磁性をほとんど示さないものまで変化する。磁力選別法はこの性質を用いて鉍物分離を行なう（Gaudin et al., 1943）。この場合精度よく目的鉍物を濃集するためには、粒度を変え、繰返し磁選することが必要である。磁鉄鉍、磁硫鉄鉍などの強い磁性を示す鉍物の選別には、この方法は有効である。

4) 浮遊選鉍法

浮遊選鉍法では精度のよい分離は困難であるが、目的鉍物はかなり濃集するので、操作の最初の段階に用いると有効である。また浮遊選鉍法を用いると、ザンセートなどから不純物が混入する恐れもあるので、測定元素によっては注意が必要である。

本研究では上記のような方法のうちのいくつかを組合せ、また繰返し行なうことによって、できるかぎり純粋に鉍物を選別した。分離操作は各試料によりそれぞれ異なるが、黒鉍石について行なった操作のうち代表的なものを示すと図2-2の通りである。

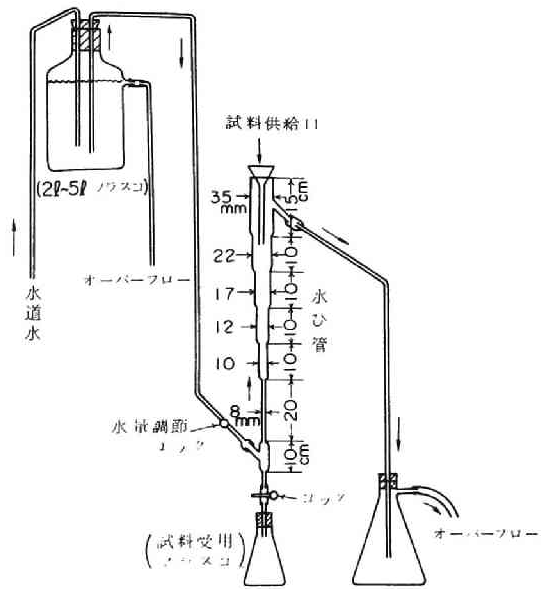


図2-1 水ひ管（Frostの考案したものを一部改良した）

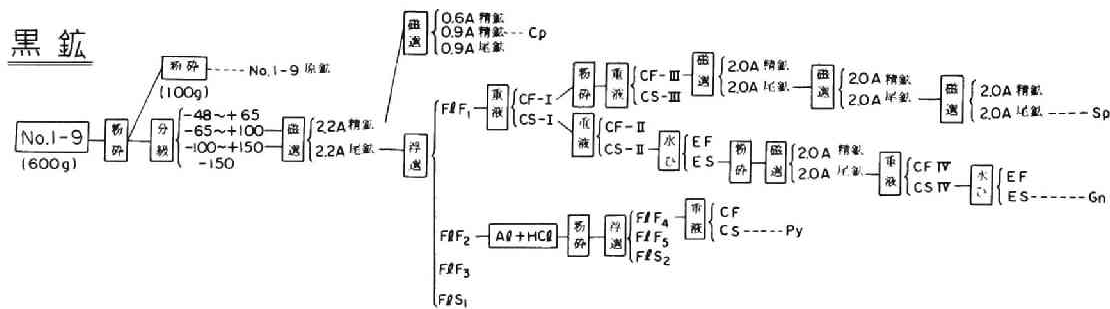


図2-2 鉍石の分離系統図の一例

第3節 選別試料中に含まれる不純物の量

次に前節に述べたような鉱物分離操作を繰り返した結果、最終的に得られる目的鉱物にどの程度の不純物が含まれているかが、以後の分析結果に大きく影響を与える。したがって、あらかじめ目的鉱物の濃集度を調べておく必要がある。その方法として双眼顕微鏡や反射顕微鏡でチェックすることも考えられるが、選別された試料は325メッシュ以下になることも多く、顕微鏡では十分な判定が困難である。そこで、筆者は、X線粉末回折法で調べ、目的鉱物以外の回折ピークが認められなくなった時点をもって分離操作を中止し、分析用の試料とした。一例として黒鉛鉱石のバルクと、選別された閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱および黄銅鉱のX線粉末回折チャートを示すと図2-3のとおりである。次にこのようにして得られた試料中にどの程度の不純物が含まれているかを検討した。すなわち、ノレルコX線粉末回折装置の感度を調べるために、100%黄鉄鉱(Py)、100%黄銅鉱(Cp)などに少量の閃亜鉛鉱(Sp)、方鉛鉱(Gn)などを混ぜて99% Cp + 1% Sp, 99% Cp + 1% Py, 99% Cp + 1% Gn, 99.5% Cp + 0.5% Sp ……などを各wt%で混合し、X線粉末回折チャートを求めた。その結果、黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱の場合は、1%以上の不純物が含まれている時は必ず検出することができたが、不純物が0.5%になると2回に1回ぐらいの割合で確認できたり、できなかったりする(図2-4)。方鉛鉱の場合は感度が悪くて、不純物が数%含まれないと検出できなかった。また黄鉄鉱と閃亜鉛鉱とは回折線が重なるが、両鉱物の溶解度や比重にはかなりの差があるので、溶解度や比重の差のさらに少ない硫化鉱物(たとえば黄銅鉱)との分離ができた状態では十分に分離できているものと判断した。以上の結果から、選別された黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱の試料中に不純物として含まれる他の鉱物の量は各鉱物について1%以下、方鉛鉱では数%以下と考えてよい。

第4節 発光分光分析法

発光分光分析法では少量の試料(10mg ~ 30mg)でほとんどの元素のスペクトル線を同一乾板に撮影することができるので、微量成分の定性分析にはこの方法は最適である。しかしながら元素によってそれぞれ蒸発時期が異なるために、できるだけ多数の元素を検出するためには、露光時間に対する十分な注意が必要である。そこで最も適切な露光時間を求めるために、次のような予備実験を行なった。試料として黄鉄鉱および磁鉄鉱各1試料を選び、それぞれ17mg, 25mgをカーボン電極に充填して、118秒間直流放電する。その間、0~10秒, 12~22秒, ……108~118秒というように10秒間ずつ露光し、合計10段階のスペクトル線を撮影した。結

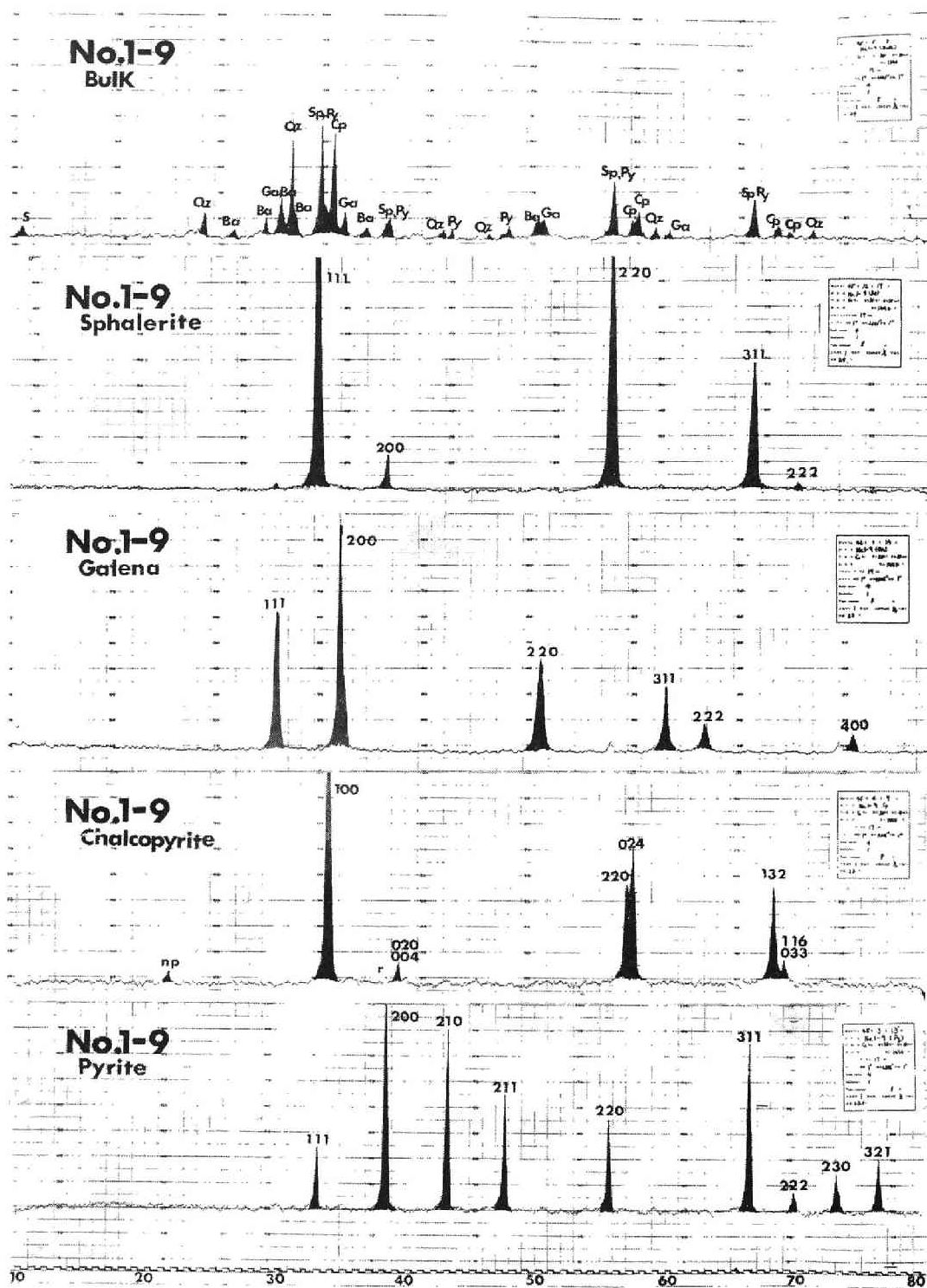


図 2-3 試料の X 線粉末回折図

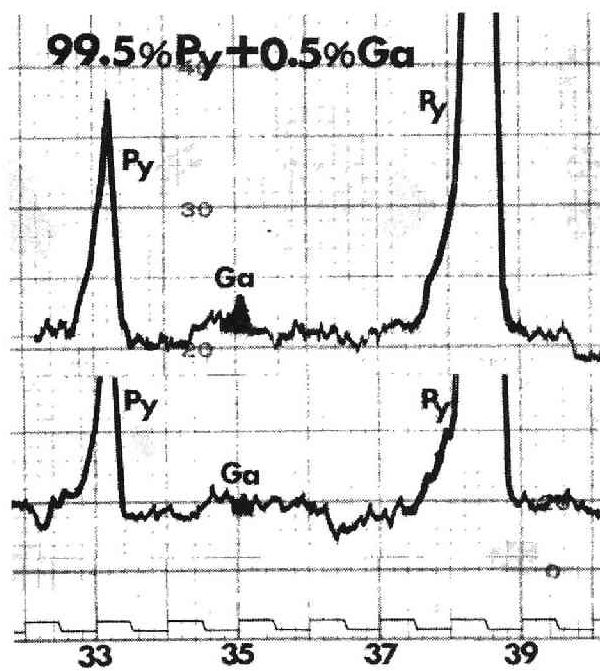
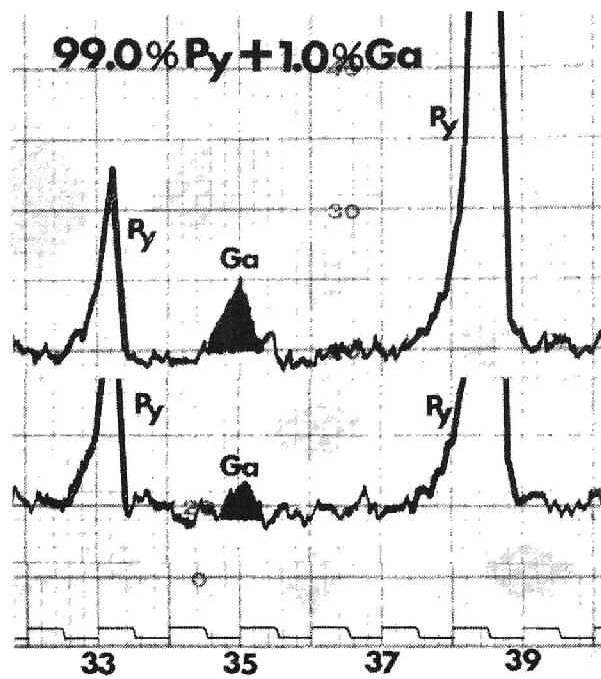


図2-4 混合硫化鉍物試料のX線粉末回折図

表 2-1 発光分光分析の測定条件を求めるための予備実験の結果の一例
(磁鉄鉱試料 Na 22 M についてのスペクトル線)

検出元素		Si	Cu	Ag	Zn	Mg	Mn	Bi	Sn	Pb	In	Al	Na	Tl	Ge	Ca	Ti	Ni	Co	Ba	V	Mo	Sb	Ga
露出時間 (sec)	スペクトル 波長 λ	2881	3247	3280	3345	2852	2801	3068	2840	3683	3039	3092	3302	2767	3039	4226	3349	3414	3453	4554	4379	3132	2598	2943
1	0~10sec	3	4	4	4	4	3	2	3	4	—	3	3	2	2	4	2	2	1	1	1	—	—	—
2	12~22sec	4	4	—	2	4	3	1	1	—	—	4	1	—	—	5	3	2	2	1	3	2	—	—
3	24~34sec	4	4	—	2	4	3	—	1	—	—	4	—	—	—	5	3	2	2	1	2	2	—	—
4	36~46sec	3	3	—	2	4	3	—	1	—	—	3	—	—	—	4	3	—	—	1	1	2	—	—
5	48~58sec	3	3	—	1	4	3	—	—	—	—	3	—	—	—	4	2	—	—	—	—	2	—	—
6	60~70sec	3	2	—	1	3	2	—	—	—	—	3	—	—	—	4	2	—	—	—	—	2	—	—
7	72~82sec	3	2	—	1	3	—	—	—	—	—	2	—	—	—	3	2	—	—	—	—	—	—	—
8	84~94sec	2	1	—	—	2	—	—	—	—	—	1	—	—	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—
9	96~106sec	2	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—
10	108~118sec	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—

果は表 2-1 に示す通りである。表中の符号および数字はスペクトル線の黒度を示し、—：検出されない、1：わずかに認められるが不明瞭である、2：弱いが認められる、3：明らかに認められる、4：十分に認められる、5：強く認められる、の 6 段階に分けて表わした。表 2-1 によれば、検出された元素はすべて放電後 30 秒を経過すれば充分蒸発されており、スペクトル線強度も最大値または最大値を経過した状態となっている。また 30 秒間露光しても、露出過度にはなっていないので、露光時間としては 30 秒が最適である。なお露光時間以外の測定条件は従来の測定データを参考にして次のように設定した。

発光分光分析機：ジャーレル・アッシュエバート型 3.4m 回折格子分光写真機、励起の種類：直流弧光放電、補助電極：日立スペシャル・カーボン、電極間隔：3mm、スリット幅：20 μ 、露出時間：30 秒、グレーディング：15,000 本/時、次数：1 次、設置角度：6.10°、極性：プラス、乾板：フジパナクロ、現象時間：4 分。

第 5 節 X 線回折による単位格子定数および結晶粒子の大きさの測定

X 線回折による単位格子定数および結晶粒子の大きさの測定には下記のような条件にしたが行かない、回折角度の補正にはブラジル産石英を外部標準物として用い補正した。

X 線回折分析装置：ノレルコ X 線回折分析機、対陰極：CoK α 、電圧：35KV、電流：15mA、検出器：アルゴン封入ガイガー計数管、検出管電圧：1440V、ゴニオメーター半径：170mm、発散スリット：4°、検出スリット：0.006"、分散スリット：4°、Scale factor：8、Multiplier：1、Time constant：4 秒、走査速度： $\frac{1}{4}$ " / 分、記録紙速度： $\frac{1}{2}$ " / 分、室温：24℃。

1) 格子定数の測定

閃亜鉛鉱：釈迦内鉱山産閃亜鉛鉱について高回折角度域の (531) 面、(440) 面、(511) 面、(422) 面の回折線について検討したが、いずれの試料についても格子定数の計算に適するシャープなピークが得られるのは (422) 面のみであった。そこで (422) 面からの回折角を 4 回精密測定し、それらから格子定数を計算し、その平均値を求めた。この場合、閃亜鉛鉱の格子定数では小数点以下第 4 位目に変動がみられる。

方鉛鉱：釈迦内鉱山産方鉛鉱について (600) 面、(511) 面、(422) 面の回折角を測定したが、格子定数を求めるのに適したピークは (422) 面のみであった。そこで (422) 面の回折角を 4 回精密測定し、格子定数を計算し、その平均値を方鉛鉱の格子定数とした。閃亜鉛鉱の格子定数に比べると方鉛鉱の格子定数は測定値のばらつきが大きく、小数点以下第 3 位までとどめた。

黄鉄鉱：黄鉄鉱では高回折角度域の (440) 面の回折角を 3 回測定し、格子定数を計算し平均

値を求めた。しかし、黄鉄鉱の格子定数では試料による相異はほとんど認められなかった。

四面銅鉱：高回折角度域でシャープなピークが得られなかったので、(044)面の回折角を2回測定し、格子定数を計算し平均値を求めた。

2) 結晶粒子の大きさの測定

X線回折線のラインブロードニングは結晶粒子の大きさ、格子のひずみ、みだれなどにより起るとされている。見かけの粒子が大きい場合でもラインブロードニングを示す試料は小さな結晶粒子の集合からなるとされており、粒子の大きさが $2,000\text{\AA} \sim 3,000\text{\AA}$ 以下の時にラインブロードニングは顕著に認められる。ここで、ラインブロードニングに与える結晶粒子の大きさ以外の影響を無視すると、粒子の大きさ(D)は次式で求められる。

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \beta = B - b$$

D：粒子の大きさ

k：形状因子(≒ 0.9)

λ ：使用X線の波長

B：求める試料の半値幅

b：大きい結晶粒子の場合の半値幅

θ ：回折角

この式を用いて釈迦内鉱山産の黄鉄鉱の結晶粒子について検討した。結果は第Ⅳ章第8節で述べる。

参 考 文 献

Frost, I. C. (1959): An elutriating tube for the specific gravity separation of minerals. Amer. Miner., 44, 886 ~ 890.

Gaudin, A. M. and Spedden, H. R. (1943): Magnetic Separation of Sulphide Minerals. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication, No. 1549, 1 ~ 13.

三野英彦(1962)：選鉱産物の解析に役立つ2,3の方法。鉱山地質, 12, 46 ~ 56.

西山孝・港種雄(1971)：硫化鉱物中の微量成分(I)。鉱山地質, 21, 418 ~ 433.

滝本清・港種雄(1958)：鉱石鉱物の分光分析的研究。鉱物学雑誌, 3, 693 ~ 701.

滝本清・港種雄・西山孝・安藤邦洋(1968)：釈迦内鉱山産鉱石鉱物中の銀の分布(I)。水曜会誌, 16, 540 ~ 545.

第Ⅲ章 原子吸光分光分析

第1節 緒 言

原子吸光分光分析法は、分析の精度、正確度、迅速度などに有利な点が多いために、微量元素の分析に近年広く用いられるようになってきた。一般にこの方法では、共存元素の影響やスペクトル線の干渉は少ないとされているが (Angino et al., 1967 ; 武内ら, 1964 ; 中埜ら, 1967 など), 共存元素が1%あるいはそれ以上の場合の定量分析では、その影響は大きく無視することはできない。一方、鉱石や鉱石鉱物の微量成分の分析にあたっては、現在の原子吸光分析の感度から考慮すると、共存元素が1%以上のもで分析しなければならないことが多い。そこで本章では各種の硫化鉱物について、その中に含まれている微量元素を定量分析する際に生じる共存元素の影響などいくつかの問題点を取りあげる。もちろん、共存元素などの影響は使用する装置や分析条件によって同じではないが、同じ元素では装置が異なってもその傾向はおおよそ同じと考えられるので、問題点をバックグラウンドの影響、検量線への影響、経時変化などに分けて検討する。

第2節 分析装置および溶液の作成

1) 分析装置

分析装置は日本ジャーレル・アッシュ社製の AA-1 型を使用し、光源はウェスチングハウス社製のホローカソードランプ (単元素用) を使用した。バーナはアトマイザ型 (HETCO) とスリット型の2種を用いた。一般にはスリットバーナが多く用いられているが、ヘトコバーナも音が大きいことをのぞけば良好であった。炎は水素-空気、水素-アルゴン、アセチレン-亜酸化窒素の3種の中から元素の特性にしたがって、感度のよいものを選んだ。なお各元素の分析条件および感度は表 3-1 に示す通りである。

2) 試薬および標準液の調製

塩酸、硝酸、硫酸などの試薬はすべて市販の特級試薬を用い、希釈水としてイオン交換水を使用した。標準溶液は高純度 (いずれも 99.9% 以上) の金属を酸に溶解させた後、水で適宜希釈して調製した。共存による影響を調べるため使用した Fe, Cu, Zn メタルもそれぞれ Fe : 99.99%, Cu : 99.999%, Zn : 99.999% の高品位のもので、これらを塩酸に溶解したのち、適宜希釈して使用した。

表3-1 測定条件と共存元素のバックグラウンドおよび検量線への影響

	分析線 (Å)	検出限界 ³⁾ (μg/ml)	バーナー	燃料	酸化剤	中空陰極 ランプ電流	電子増倍管 印加電圧	チャート速度	バックグラウンドの影響 ⁴⁾					検量線への影響 ⁵⁾			
									Fe1%溶液	Pb2%溶液	Pb2%溶液	Cu2%溶液	Sp2%溶液	標準液	Fe1.4%	Fe0.5% Cu0.8%	Zn1.4%
Ag	3281	0.05	ヘトコ	kg/cm ² 水素:0.6	kg/cm ² 空気:1.0	18 mA	550V	20 mm/min	△	△	X	X	X	100	80	80	75
As	1937	0.2	スリット	水素:0.3	アルゴン: 0.6	20	—	40	—	—	—	—	—	100	65	35	95
Bi	2231	—	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	10	640V	20	○	○	△	○	X	100	100	100	100
Cd	2288	0.002	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	10	500V	20	○	○	△	△	X	100	75	75	95
Co	2407	0.02	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	16	550V	20	○	○	△	△	X	100	80	75	100
Cr	3579	0.01 0.2	スリット ヘトコ	アセチレン: 水素:0.6	空気:1.5 空気:1.0	10 16	— 440	40 20	X △	X △	X X	X X	X X	100 100	20 65	65 75	— 90
Fe	2483	0.01	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	18	550	20	—	—	—	—	—	100	—	—	85
Ga	2874	0.5	スリット	アセチレン: 0.3	酸化窒素: 1.5	15	—	40	X	X	X	X	X	100	100	100	100
Ge	2651	0.5	スリット	アセチレン: 0.3	酸化窒素: 1.5	15	—	40	X	X	X	X	X	—	—	—	—
In	3040	0.1	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	13	500	20	△	△	X	X	X	100	50	80	100
Mn	2795	0.005	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	14	500	20	△	△	X	X	X	100	90	95	120
Ni	2320	0.01	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	16	500	20	○	○	○	△	X	100	100	95	75
Sb	2312	0.15	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	16	550	20	○	○	△	△	△	100	100	100	100
Se	1960	0.2	スリット	水素:0.3	アルゴン: 0.6	15	—	40	—	—	—	—	—	100	50	30	85
Sn	2246	0.2	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	12	800	20	○	○	○	○	X	100	130	110	80
Zn	2139	0.003	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	13	500	20	○	○	○	○	—	100	100	90	—
Au ¹⁾	2428	0.05	ヘトコ	水素:0.6	空気:1.0	8	500	20	X	X	X	X	X	100	90	—	95
Hg ²⁾	2537	0.0005	—	—	—	3	450	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—

上記以外の測定条件 光電増倍管: R 106, 回折格子: 1180 本/インチ, スリット: 入射 100 μ, 射出 150 μ.

1) P-dimethylamino benzal rhodine による有機溶剤による抽出法を使用した。

2) 試料に SnCl₂ を添加し、曝気させ、無炭光法で測定した。

3) 主として日本ジャーレル・アッシュ社 47 年 6 月のカタログから

4) バックグラウンドへの影響は D₂-ランプにおける吸光度で X: 0~0.01, △: 0.01~0.03, ○: 0.03 以上の影響がみられたもの, —: D₂ ランプの波長, 溶液中に目

的要素が多すぎるなどにより測定できなかったもの。

5) 蒸留水のみで稀釈した場合を 100 とし, 多共存元素を加えたときの吸収量を示す。

6) 磁鉄鉄鉱は下川鉄山産のものを, 黄鉄鉄, 黄銅鉄, 閃亜鉛鉄は釈迦内鉄山のものをういた。

第3節 試料溶液の調製

試料鉱物を正確に秤量し、サンドバス上で王水にとかし、ほとんど乾固させた後に、水または 1N-HCl でとかし、溶液 1ml 当り 0.02 g の試料鉱物を含むようにした。したがって下川鉱山産磁硫鉄鉱をとかした溶液では 1.3 % Fe, 釈迦内鉱山産黄鉄鉱では 0.9 % Fe, 釈迦内鉱山産黄銅鉱では 0.6 % Fe, 0.7 % Cu, 釈迦内産閃亜鉛鉱では 1.3 % Zn を含むことになる。この程度の共存元素を含んだ溶液が目的元素の測定に用いられるものと仮定し以下の実験を行った。

第4節 バックグラウンドの問題

原子吸光分光分析法はよく知られているように、光源から定量しようとする元素の特性波長を出し、目的原子がその光を吸収する量によって分析を行なうものである。しかし、光源から発生された光は、目的原子による吸光だけでなく、その他に分子吸収、極微粒子による散乱などによっても一部吸光される。したがって分析の際には目的原子による原子吸光以外の吸収はあらかじめのぞかなければならない。一般に共存元素の濃度が薄い場合には、バックグラウンドへの影響は少ないが、共存元素の濃度が高くなるとその影響が大きくなっていく。そこでいま 1N-HCl, 1N-H₂SO₄, 磁鉄鉱を 2 % 含む溶液, 黄鉄鉱を 2 % 含む溶液, 黄銅鉱を 2 % 含む溶液, 閃亜鉛鉱を 2 % 含む溶液, 鉄を 100 ppm 含む溶液, 鉄を 1,000 ppm 含む溶液, 鉄を 10,000 ppm (1 %) 含む溶液を調製し、各溶液がどの程度の吸光度を示すかを検討した。すなわち光源に重水素ランプを用いて連続波長を出させ 2,000 Å から 4,000 Å まで、100 Å ごとに吸光度を測定した。その結果を示すと図 3-1 のようになる。1N-HCl 溶液, Fe 100 ppm 溶液では影響はないが、Fe 1,000 ppm, Fe 10,000 ppm, 1N-H₂SO₄ の各溶液ではかなりの影響があり、とくに 2,200 Å 前後の波長では影響が大きい。試料鉱物では閃亜鉛鉱, 黄銅鉱, 黄鉄鉱, 磁硫鉄鉱の順で影響が大きくなっている。前述したように、現在の原子吸光分析の感度(表 3-1)と硫化鉱物中に含まれる微量成分の量を考慮すると、Fe, Cu, Zn などの元素が 1 % 以上共存する条件のもとで測定しなければならないことが多く、したがって図 3-1 でわかるように、バックグラウンドへの影響を十分に考慮しないと大きな誤差を生ずことになる。また使用した鉱石鉱物に含まれる微量元素を発光分光分析法により定性分析すると表 3-2 のように種々の微量元素が含まれている。黄鉄鉱ではその化学式から計算すると、検液中の鉄の含有量は 0.9 % となり、Fe 1 % の溶液に比べてわずか 0.1 % の差であるが、バックグラウンドへの影響は Fe 1 % に比べて小さくなっている。これは Fe 以外に存在したいずれかの微量

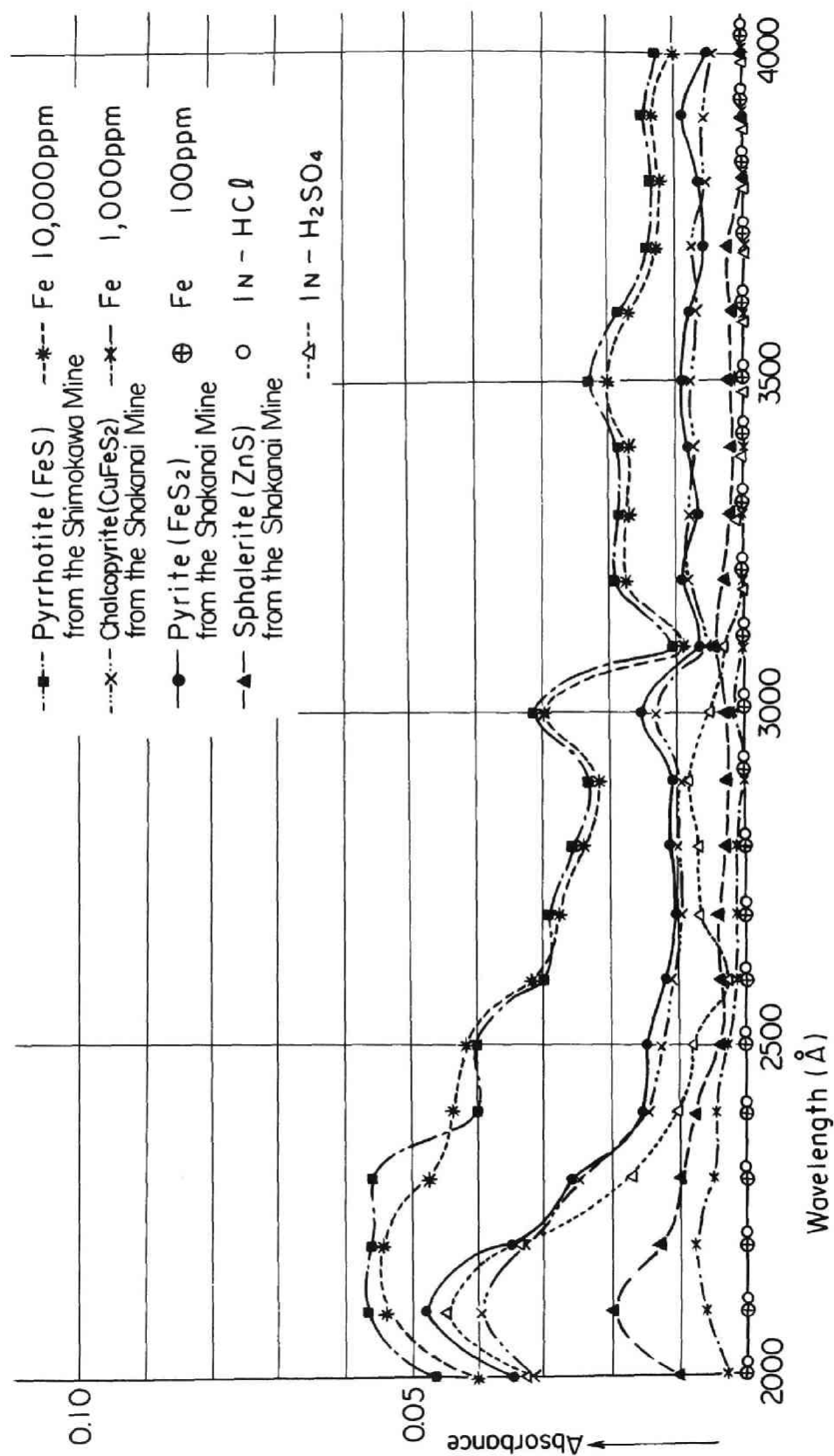


図 3-1 共存元素を含む種々の検液の吸光度と波長との関係

表3-2 バックグラウンド測定に用いた鉱石試料の定性分析

	Ag	Al	As	Bo	Bi	Co	Cd	Co	Cu	Go	In	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	Tl	Zn	Hg
磁硫鉄鉱 (SiO ₂ 9)	±	+	-	±	±	++	-	+	++	±	±	++	±	+	±	±	-	-	+	-	±	-
黄銅鉱 (IO03)	++	±	-	-	++	++	-	-	++	+	++	+	-	±	-	++	±	±	-	±	++	-
黄鉄鉱 (IO25)	++	±	-	±	+	+	-	-	++	-	-	+	-	-	-	++	-	±	-	-	+	-
閃亜鉛鉱 (IO26)	++	±	-	-	±	±	++	-	++	++	-	±	±	-	-	+	-	±	-	±	++	±

- : 検出されなかったもの ±, +, …, ++ : スペクトル線の黒度を示し, + の記号の多いものほど濃度が大きい。

※磁硫鉄鉱は下川鉱山産のものを, 黄鉄鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱は釈迦内鉱山産のものをを用いた。

元素または硫酸根が Fe の妨害を抑制したためと思われる。同様の現象が磁硫鉄鉱や黄銅鉱についてもみられる。Ca や Mg の測定では, K や Sr が妨害を抑制することが報告されている(遠藤ら, 1968, 1971)。以上のことから標準溶液に各鉱物の化学式に相当する量の主成分元素を加えてバックグラウンドを測定しても, 必ずしも正しいバックグラウンドを示しているとはかぎらない。したがって連続光(重水素ランプ)により, バックグラウンドを測定することが望ましい。また, 図3-1からわかるように溶媒としては硫酸よりも塩酸が優れており, 1N 程度の塩酸はほとんど問題はない。

第5節 共存元素の検量線への影響

次に共存元素が検量線に与える影響について検討する。この場合もバックグラウンドに対する影響のときと同様で, Zn の影響は少ないが Fe は多くの元素に大きな影響を与える。また検量線への影響は炎の種類によっても異なり, 一般に水素-アルゴン炎の低温域では大きく, 水素-空気炎の中温域ではやや大きく, アセチレン-亜酸化窒素炎の高温域では少なくなっている。例えば, Cr の分析において, Fe 1.4 % の影響は水素-アルゴン炎を用いると, 感度は約 $\frac{1}{5}$ に低下する(図3-2a)。一方, 水素-空気炎では感度は悪いが, Fe の検量線への妨害は少なくなる(図3-2b)。要するに, 各元素により原子状態になる温度が異なるので, 妨害の大きくあらわれる元素はあらかじめバーナの種類, 燃料, 酸化剤など条件を変えて検討する必要がある。なお, 今回の測定で検量線に与えた影響をまとめると表3-1のようになる。

第6節 経時変化

試料溶液(標準溶液も含めて)のうちには, 溶液作成後時間の経過にしたがって吸光度の変化する元素がある。例えば, Ag の標準液を調製した直後と3箇月後とでは, その値が異なり, とくに3箇月経過後のものでは測定値の変動が著しい。Hg では保存した溶液の濃度により異なった値を示した。すなわち同一試料(閃亜鉛鉱)について ZnS の濃度がそれぞれ 0.02 g/ml

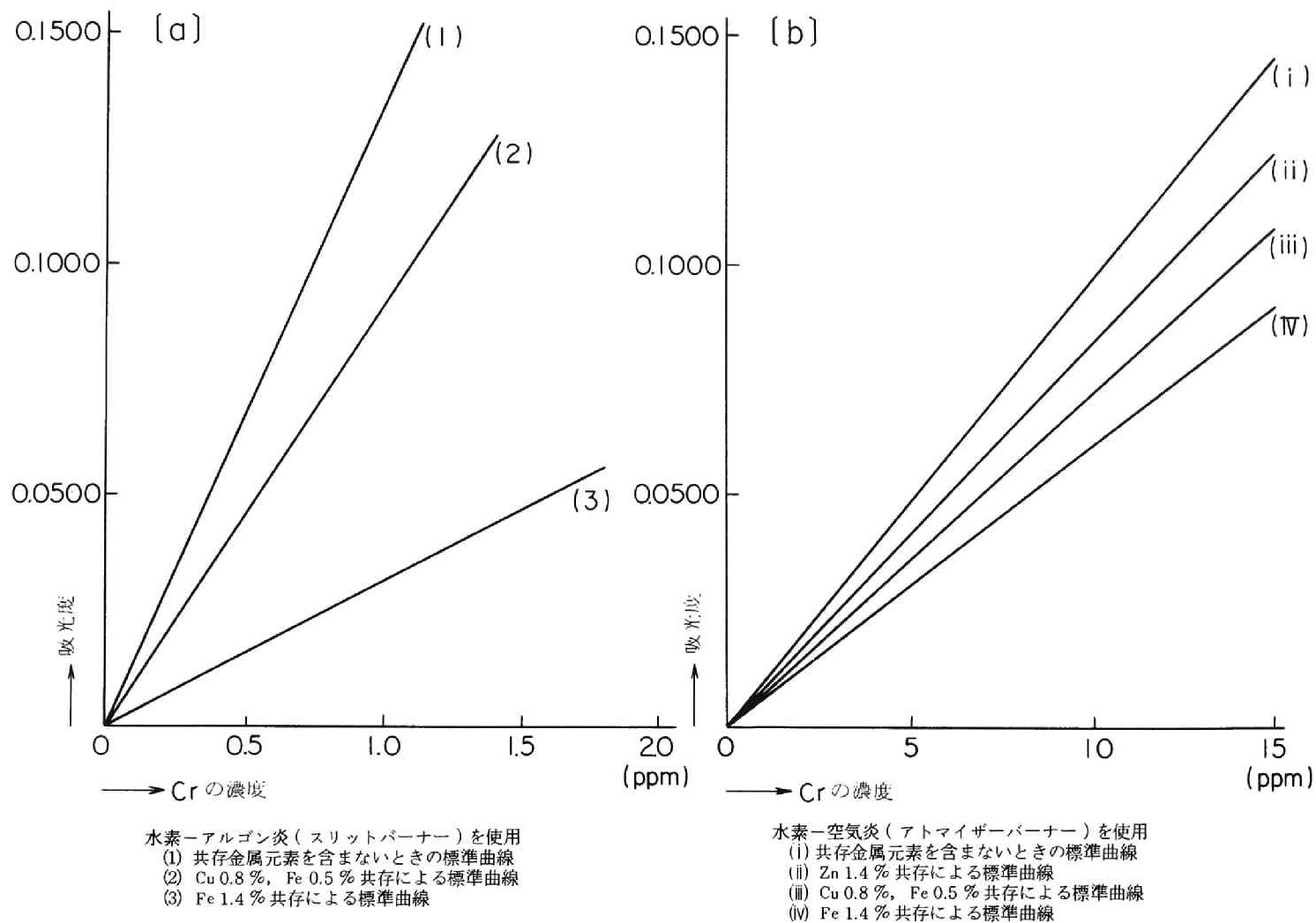
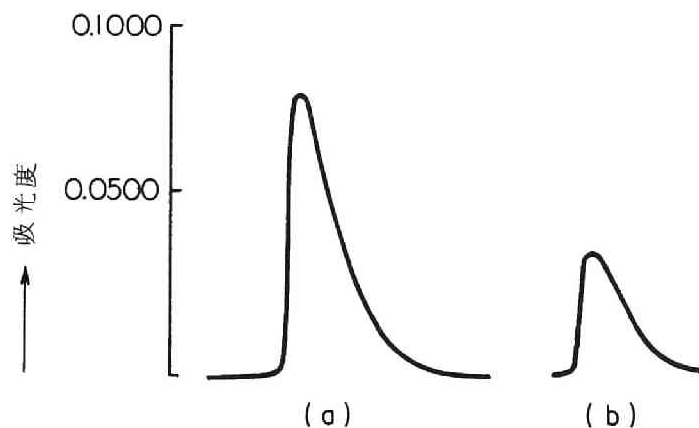


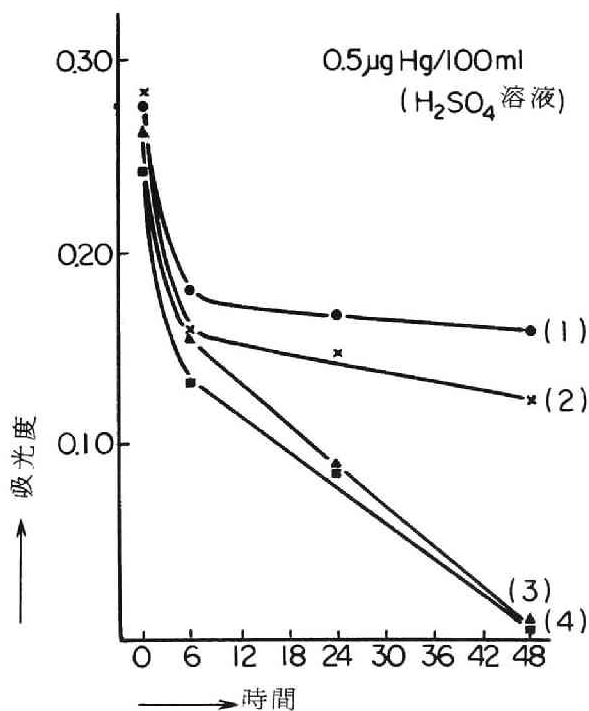
図 3-2 スリットバーナーおよびアトマイザーバーナーによる Cr の標準曲線

と0.002g/mlの2種の溶液を作成し、2箇月後に両試料のHgを測定した結果は図3-3に示すとおりで、高濃度で保存した検液は0.4ppb、低濃度で保存した検液は1.8ppbとなった。柴田化学器械工業(株)では、Hgの容器吸着に関して図3-4のような実験を報告(柴田ニュース



(a) ZnS 0.002g/mlの濃度で保存した検液。
 (b) ZnS 0.02g/mlの濃度で保存した検液。
 測定時には(b)は(a)の2倍の試料を含んでいたが、原子吸光は逆に半分位になっている。

図3-3 保存した検液の濃度とHgの吸収度との関係



試料瓶の材質と時間経過によるHgの吸光度の変化
 (1) 硬質2級ガラス瓶
 (2) 硬質1級ガラス瓶
 (3) ポリエチレン瓶
 (4) フッ素樹脂瓶

図3-4 時間経過によるHgの吸光度の減少と容器との関係

Na 25, 1972) しており、時間の経過とともに吸光度の減少がみられる。この原因としては、Hg がアマルガムを作りやすいことや容器に吸着しやすいことが考えられる。さらに数年間溶液で保存した閃亜鉛鉱、方鉛鉱の溶液を測定してみると異常値を示した元素は Ni, Co, Bi, In, Se, As, Sb などの多くにわたった。また同じ溶液を D₂ ランプで測定すると、非常に高い吸光度が認められるので、この場合、時間の経過にしたがって極微粒子による散乱が増加し、バックグラウンドが上ったものと思われる。以上のことから、元素によっても異なるが、長期間保存された溶液の測定には細心の注意が必要であり、できるかぎり溶液作成後早い機会に測定することが望ましい。やむをえず長期間保存された溶液を測定する時には D₂ ランプにより、必ずバックグラウンドを補正する必要がある。

第 7 節 試薬の問題

試料を溶解するために種類の試薬を用いるが、この場合すべて特級の試薬を用いてもなお表 3-3 に示すような不純物が含まれている。いま、試料を塩酸で処理し、Fe を測定すると、Fe の検出限界は 0.01 ppm であるので、1ml の測定溶液を作るのに 0.05 ml 以下の濃塩酸で溶解させないと影響を与えることになる。この Fe のように注意せねばならない元素もあるが、一般に重金属の不純物の合計量は最大 0.2～0.5 ppm であるので、多量に試薬を用いないかぎり、現段階では一応無視できるであろう。しかし今後 ppb 段階の濃度の測定には、さらに純度の高い試薬を使わなければならない。

表 3-3 試薬に含まれる不純物

不純物 \ 試薬の種類	硫酸	塩酸	硝酸
燃 焼 残 査	0.0005%	0.0005%	0.0003%
As	0.000002	0.000001	0.000001
Se	0.00005	—	—
Fe	0.00005	0.00002	0.00002
重金属 (Pb 他)	0.00005	0.00005	0.00002

第 8 節 不溶解沈澱物

硫化鉱物を王水または酸で処理し、蒸発乾固後に水または弱酸で溶解させると、AgCl, PbSO₄ などが不溶解残査として残ることがある。また Fe を多量に含む試料では時間とともに

空気中の酸素と反応して、水酸化第二鉄の沈澱ができる。このような沈澱は Ag, Pb, Fe などの主成分元素以外に微量元素を共沈させるおそれがあるので注意を要する。すでに向井ら(1972)は水酸化第二鉄が Cd を共沈させることを利用して Cd の回収を考えている。そこで一例として種々の微量成分を含む下川鉾山産磁硫鉄鉾 0.02g/ml の水溶液を作り、24 時間放置後生じた水酸化第二鉄をろ過し、沈澱物と磁硫鉄鉾の両方を発光分光分析法により定性分析を行なった。結果は表 3-4 のとおりで、沈澱物中に Ag, Al, Ca, Cu, Mg, Na, Ti, Co, Ba などが含まれていることがわかる。

表 3-4 下川鉾山産磁硫鉄鉾と同じ磁硫鉄鉾から作成した水酸化第二鉄の定性分析

	Ag	Al	As	Bo	Bi	Co	Cd	Co	Cu	Go	In	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	Tl	Zn
磁硫鉄鉾 (SiO ₂)	+	++	-	±	-	+	-	+	++	±	±	++	±	+	±	+	-	-	±	++	+
水酸化第二鉄の沈澱	±	++	-	±	-	++	-	±	±	-	-	+	-	±	-	-	-	-	±	-	-

—：検出されなかったもの ±, +, ++, +…+：スペクトル線の黒度を示し、+の記号の多いものほど濃度が大きい。

第9節 結 言

原子吸光分光分析法により、硫化鉾物中の微量元素の定量分析を行なうにあたって、分析方法を種種検討中に生じたいくつかの問題点についてのべた。それらをまとめると次のようになる。

- (i) 金属元素などが多量に共存している検液を測定する時には、共存元素のバックグラウンドへの影響は、検液中の Fe 濃度が Fe 1,000 ppm 以上、1N-H₂SO₄、磁鉄鉾を 2% 含む溶液、黄鉄鉾を 2% 含む溶液、黄銅鉾を 2% 含む溶液ではいずれも広い波長帯にわたって影響があらわれる。その補正方法としては、標準溶液に主成分元素を加える標準添加法で近似的に補正されるが、他の微量元素の抑制作用などもあるので、各試料ごとに連続光(重水素ランプ)によるバックグラウンドの測定が望ましい。
- (ii) 金属元素が多量に共存する溶液を測定するにあたっては、検量線は共存元素の濃度が高くなると影響を受けることが多くなるので、少なくとも主成分元素については十分なチェックをしないと大きな誤差を生じることがある。
- (iii) 元素によっては経時変化をするものがあるので、検液作成後長時間保存することは好ましくない。
- (iv) 現段階では試薬は特級を使用するかぎり、特別な場合をのぞき問題はない。
- (v) 水に難容な水酸化第二鉄、AgCl、PbSO₄などの沈澱中には他の微量元素も同時に共沈し

てくるので、この点を注意する必要がある。とくに Fe が多い場合には、空気中の酸素と反応し水酸化第二鉄が生じるので、溶液を塩酸酸性にするなどの方法でこれをふせぐ必要がある。

参 考 文 献

Angino, E. and Billings, G. (1967): Atomic absorption spectrometry in geology. Elsevier Publishing Co.

遠藤芳秀・畑俊彦・中原悠紀 (1968) : 原子吸光分析法による鉄鉱石中のライム, マグネシア, マンガン, 銅, 亜鉛およびアルミナの定量. 分析化学, 17, 679~683.

遠藤芳秀・中原悠紀 (1971) : 鉄鋼の原子吸光分析. 鉄と鋼, 57, 117~131.

Koirtyohann, S. R. and Pickett, E. E. (1965): Background corrections in long path atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 37, 601~603.

向井慈・中広吉孝 (1972) : 共沈現象を利用した浮選法による鉱廃水処理に関する研究. 日鉱誌, 88, 477~482.

柴田ニュース, No. 25 (1972)

武内次夫・鈴木正己 (1964) : 原子吸光分光分析法. 南江堂

第Ⅳ章 黒鉱鉱床から産する硫化鉱物中の微量成分

釈迦内鉱山産黄鉄鉱，黄銅鉱，閃亜鉛鉱，
方鉛鉱，四面銅鉱について

第1節 緒 言

黒鉱鉱床では種々の硫化鉱物が密雑に共生しているために，鉱物分離は困難で各鉱物中に含まれる微量成分に関してはバルクの分析から推測されている状態で，まだ未解決の問題が多く残されている。そこで本研究では，代表的な黒鉱鉱床の一つである釈迦内鉱山第1鉱体を研究対象に選び，この第1鉱体の鉱石および母岩から，閃亜鉛鉱12試料，方鉛鉱17試料，黄鉄鉱22試料，黄銅鉱12試料および四面銅鉱1試料を選別し，これらの試料について発光分光分析法による定性分析および原子吸光分光分析法による定量分析を行ない微量成分の挙動を明らかにした。分析結果については，地球化学的，鉱物学的観点からとくに，(i)微量成分の鉱床内および上盤・下盤の岩石中での分布パターン，(ii)鉱物種による微量成分の変化，(iii)鉱物に含まれる微量成分と格子定数との関係などに重点をおいて考察した。

第2節 釈迦内鉱山の鉱床および試料採取位置

研究試料は開発がすすみ，地質構造が比較的良好に判明している鉱体からのものが適当と考え，釈迦内鉱山第1鉱体を選んだ。釈迦内鉱山第1鉱体は，すでに梶原(1970)，太田垣ら(1966, 1968)によりくわしく調査，報告されており，鉱床は主として凝灰岩，泥岩，流紋岩からなる釈迦内層中に胚胎し，黒鉱，黄鉱，珪質鉱，石膏からなっている。鉱床位置は図4-1に，第1鉱体の平面図および断面図は図4-2，図4-3に示すとおりである。

太田垣ら(1968)の研究によると，第1鉱体は薄いくつもの泥岩または凝灰岩を鉱体中に挟在することによって，さらに7つの小さな単位鉱体に分けられている。ここでは，これらの単位鉱体を下から順にⅠ・Ⅱ・Ⅲ……Ⅶとして区別した。供試試料の採取位置は

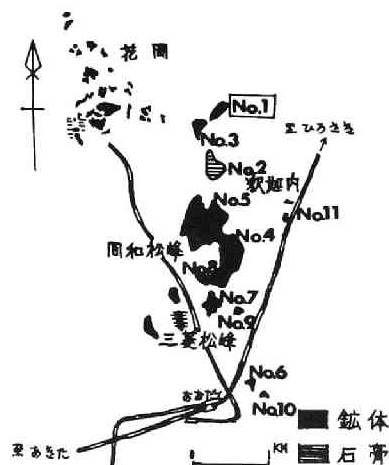


図4-1 鉱床位置図
(釈迦内鉱業所原図)

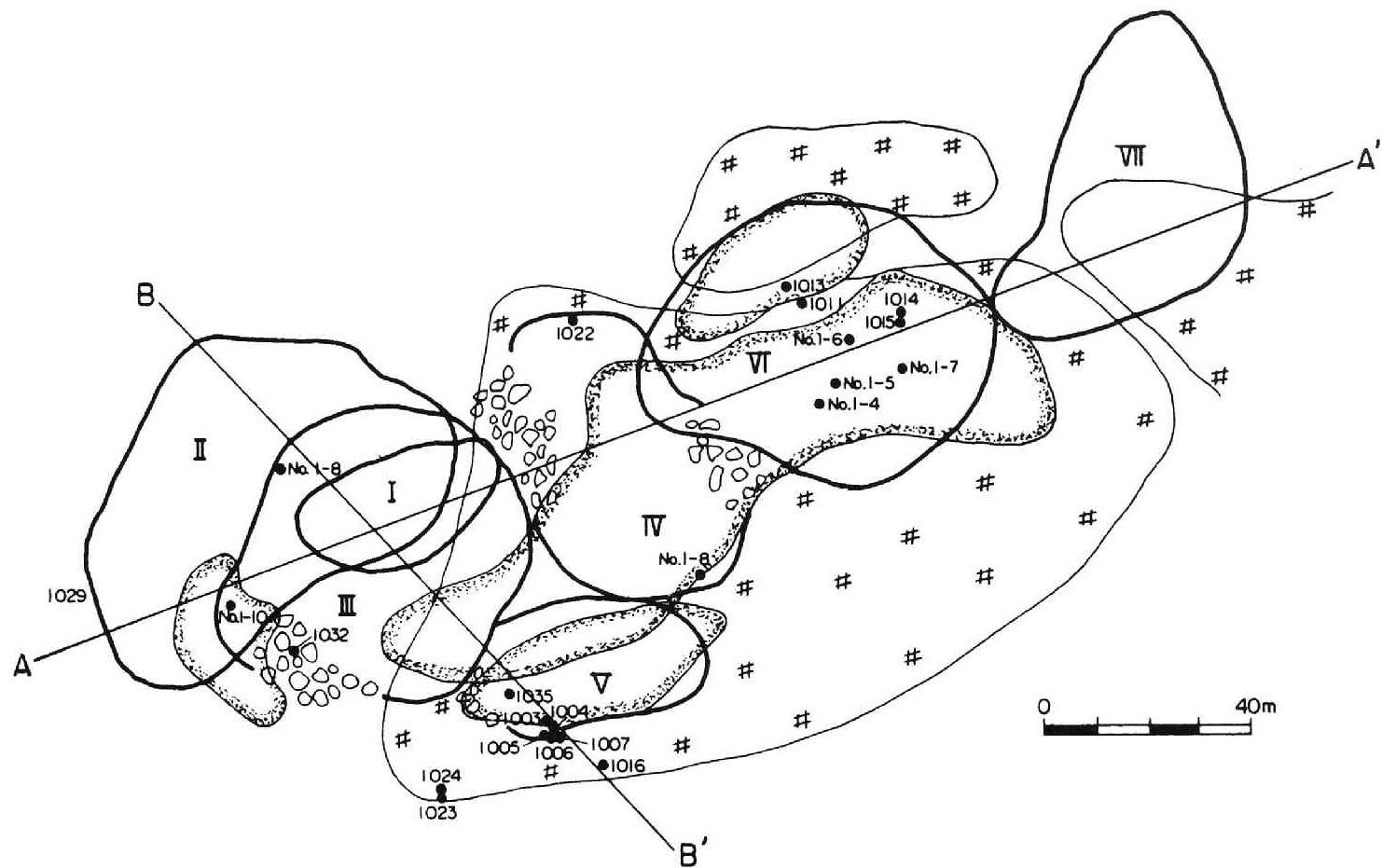


図 4-2 試料採取位置 (平面図)。凡例は図 4-3 に同じ。(釈迦内鉱業所原図)

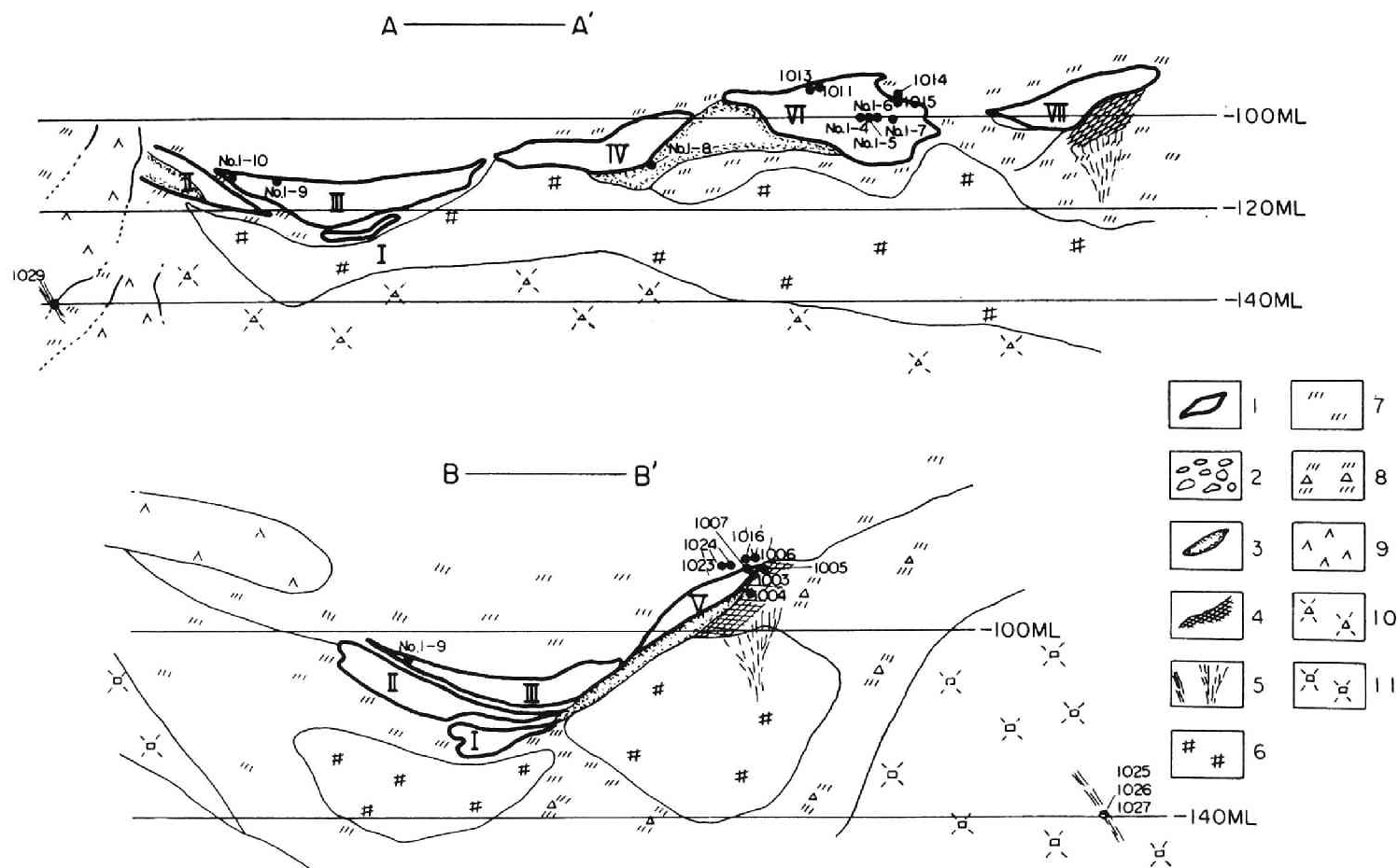


图 4-3 試料採取位置図（断面図）（釈迦内鉱業所原図）

1: 黒鉱, 2: 礫岩状黒鉱, 3: 黄鉱, 4: 珪質鉱, 5: 鉱脈, 6: 石膏, 7: 凝灰岩,
8: 角礫凝灰岩, 9: 粗粒玄武岩, 10: 角礫流紋岩 (A), 11: 角礫流紋岩 (B).

図 4-2 および 図 4-3 に示し、同じ単位鉱体のものは投影してプロットした。

第 3 節 試 料

黄鉄鉱，黄銅鉱，閃亜鉛鉱，方鉛鉱，四面銅鉱などを種々含有する各種の鉱石および母岩を試料として採取した。すなわち，鉱石帯から 16，母岩から 7，鉱脈から 5 の計 28 試料を研究試料に選んだ。これらの試料の性質は表 4-1 に示すとおりで，表中の主要構成鉱物は，顕微鏡観察結果と四分法により得た試料の X 線粉末回折分析結果とから求めた。黄鉄鉱の形状はしばしば自形を呈し，とくに流紋岩，凝灰岩および脈岩中のものではきれいな自形結晶がみられ，結晶形は立方体や五角十二面体が多い。黄銅鉱はほとんど他形を示しており，黄鉄鉱，黄銅鉱の晶出順序は同時ないし黄鉄鉱が先ではないかと思われる（図 4-4）。一方，閃亜鉛鉱，方鉛鉱ではともに鏡下では他形を示し，閃亜鉛鉱には肉眼で半透明黄褐色のものと不透明黒色の 2 種類がみられる。とくに試料 1026 ではこの 2 種の閃亜鉛鉱が共生していたので手選により分離し，試料 1026 Y，試料 1026 B として区別した。結晶粒の大きさは一般に黒鉱鉱石からのものに細粒が多いが，これは見かけ上の大きさであり，後述するように結晶粒子の大きさとは別である。なお代表的な黒鉱，黄鉱，珪質鉱および流紋岩，凝灰岩の顕微鏡写真は図 4-4 のとおりで，試料 1004 の黄鉄鉱には顕著なコロフォーム構造がみられる。これらの試料から第Ⅱ章第 2 節で述べたような種類の分離方法を繰り返し用いて各硫化鉱物を分離した。

第 4 節 発光分光分析法による定性分析

第Ⅱ章第 3 節で述べたような条件にしたがい，分離された黄鉄鉱，黄銅鉱，閃亜鉛鉱および方鉛鉱について発光分光分析機（エバート型 3.4 m 回折格子分光写真機-JACO）により定性分析を行なった。検出された微量元素は，黄鉄鉱では Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn の 22 元素，黄銅鉱では Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Ga, Ge, Hg, In, Mg, Mn, Pb, Sb, Sn, Ti の 18 元素，閃亜鉛鉱では Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, P, Pb, Sb, Sn の 18 元素，方鉛鉱では Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Sb, Sn, Ti, Zn の 19 の元素であった。検出されたこれらの元素とその相対量をまとめると表 4-2，表 4-3，表 4-4，表 4-5 の通りで，表中の符号および数字は，—：認められない（透過率 95 % 以上），1：弱いが認められる（透過率 94 ~ 31 %），2：明らかに認められる（透過率 30 ~ 11 %），3：十分に認められる（透過率 10 ~ 1.1 %），4：強く認められる（透過率 1.0 ~ 0 %）の 5 段階でスペクトル線の強さを表わし，上欄に示したスペクトル線はその

表 4-1 研究試料の産状および性質

試料番号	レベル	単位鉱体	鉱石および岩石の産状	主要構成鉱物	Py の形状	Cp の形状	Sp の形状	Go の形状
1029	-110	—	鉱脈 粗粒玄武岩中の Cp-Py 脈	Cp > Chl > Py	自形(中粒)	自形(粗粒)	—	—
1006	-95	—	凝灰岩 黒鉱に接する凝灰岩	Qz > Chl > Se > Gy > Py	自形(五角十二面体・立方体)(中粒)	—	—	—
1024	-95	—	凝灰岩 鉱体近くの凝灰岩	Se > Gy > Py	半自形～他形(中粒)	—	—	—
1013	-98	—	鉄石英 粘土を挟み黒鉱と接する鉄石英	Qz > Chl > Se > Py	自形(五角十二面体)(中粒)	—	—	—
1016	-95	—	鉱脈 泥岩中の鉱架状脈	Qz > Gy > Cp > Py	他形(中粒)	他形(中粒)	—	—
1023	-95	—	鉱脈 鉱体近くの「盤」中の Cp-Py 脈	Py > Cp > Sp	自形～半自形(粗粒)	他形(粗粒)	—	—
1015	-98	VI	黒鉱 「盤」と接する細粒塊状黒鉱	Sp > Go > Py, Cp > Qz > Thd	半自形(細粒)	他形(細粒)	他形(中粒)	他形(中粒)
No.1-5	-100	VI	黒鉱 中粒緻密塊状黒鉱	Sp > Cp > Ba, Thd, Go	—	—	他形(中粒)	他形(細粒)
No.1-6	-100	VI	黒鉱 粗粒塊状黒鉱	Sp > Cp > Go > Py > Ba, Thd	半自形～他形(中粒)	他形(中粒)	他形(中粒)	他形(細粒)
No.1-7	-100	VI	黒鉱 中粒塊状黒鉱	Sp > Cp > Py > Go, Thd	半自形～他形(細粒)	他形(細粒)	他形(中粒)	他形(細粒)
No.1-9	-113	III	黒鉱 礫岩状黒鉱中の礫の部分	Sp > Cp > Qz > Go > Ba, Thd, Py, Se	半自形～他形(細粒)	他形(細粒)	他形(細粒)	他形(細粒)
No.1-10	-113	III	黒鉱 礫岩状黒鉱中の礫	Go > Sp > Ba > Py, Cp	—	—	他形(中粒)	他形(中粒)
1032	-140	III	黒鉱 石膏と接する粗粒塊状黒鉱	Go > Sp > Gy > Cp > Py	半自形～他形(細粒)	他形(中粒)	他形(粗粒)	他形(中粒)
1022	-120	VI	黒鉱 細粒緻密塊状黒鉱	Sp > Go > Cp > Ba > Thd > Py	—	—	他形(細粒)	他形(細粒)
1005	-95	V	黒鉱 細粒緻密塊状黒鉱	Sp > Go > Ba > Cp, Py	—	—	他形(中粒)	他形(細粒)
1007	-95	V	黒鉱 細粒緻密塊状黒鉱	Sp > Ba > Go > Qz > Thd, Py, Cp	—	—	他形(中粒)	他形(中粒)
1011	-98	VI	黒鉱 細粒塊状黒鉱	Go > Sp > Ba > Cp, Thd	—	—	他形(細粒)	他形(細粒)
1014	-98	VI	黄鉱 黒鉱より 5m 離れた黄鉱	Py > Cp > Ba > Se	自形～半自形(中粒)	他形(中粒)	他形(細粒)	—
No.1-4	-100	VI	黄鉱 黄鉱	Py > Cp	自形～半自形(粗粒)	半自形～他形(粗粒)	—	—
1003	-95	V	硅質鉱 硅質鉱	Cp > Qz > Py	半自形～他形(中粒)	他形(粗粒)	—	—
No.1-8	-113	IV	硅質鉱 硅質鉱	Py > Cp > Go > Sp > Qz > Ba	半自形～他形(中粒)	他形(中粒)	—	—
1004	-95	V	硫化鉱 硅質鉱と粘土及び石膏に挟まれた粉状硫化鉱	Qz > Py > Sp, Go, Cp	他形(コロホーム状)(細粒)	他形(中粒)	他形(中粒)	他形(細粒)
1035	-140	—	石膏 石膏中に含まれる黒色状のもの	Gy > Py > Chl > Se, Cp	自形～半自形(中粒)	他形(粗粒)	—	—
1017	-140	—	流紋岩 流紋岩	Qz > Mic > Chl > Se, Py	自形(五角十二面体・立方体)(中粒)	—	—	—
1019	-140	—	流紋岩 流紋岩	Qz > Chl > Se > Mic	自形(立方体)(粗粒)	—	—	—
1018	-140	—	鉱脈 流紋岩中の Cp-Py 脈	Cp > Py, Qz	自形(中粒)	他形(粗粒)	—	—
1025	-140	—	} 鉱脈 流紋岩中の Cp-Py-Sp-Go 脈	Cp > Py > Chl, Qz	自形(立方体)(中粒)	他形(中粒)	—	—
1026	-140	—		Sp > Cp > Go > Py > Qz > Se	他形	他形(粗粒)	他形(粗粒)	半自形(中粒)
1027	-140	—		Qz > Py > Go > Cp > Se	自形(立方体)(粗粒)	—	—	—

Sp: 閃亜鉛鉱, Ga: 方鉛鉱, Py: 黄鉄鉱, Cp: 黄銅鉱, Gy: 石膏, Ba: 重晶石, Thd: 四面銅鉱, Qz: 石英, Se: 絹雲母

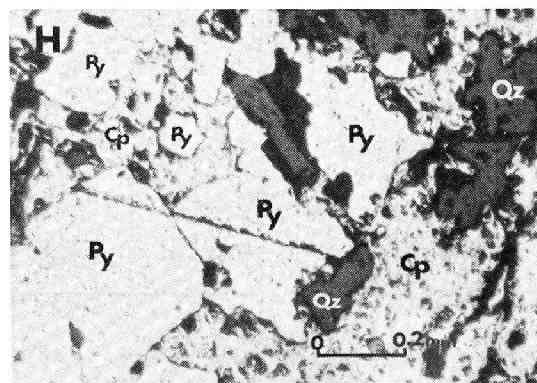
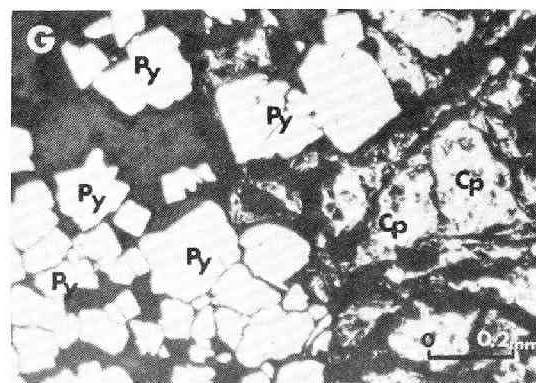
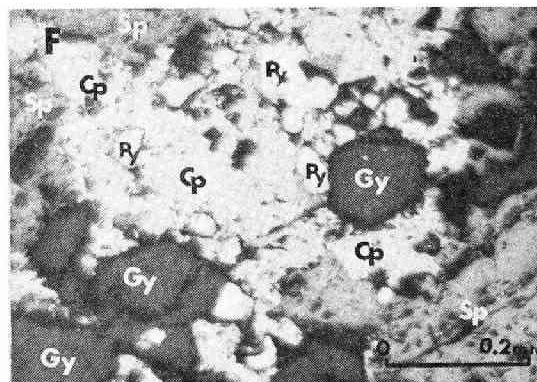
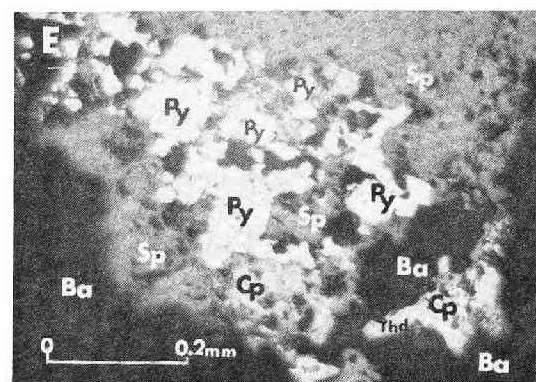
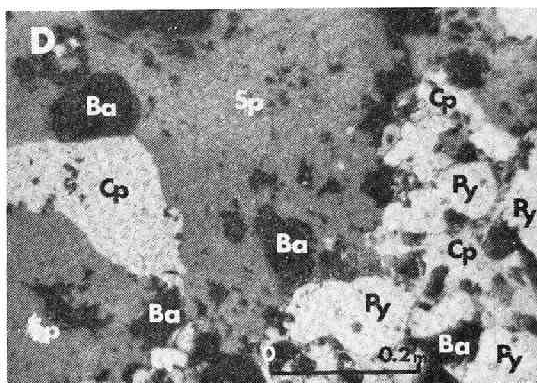
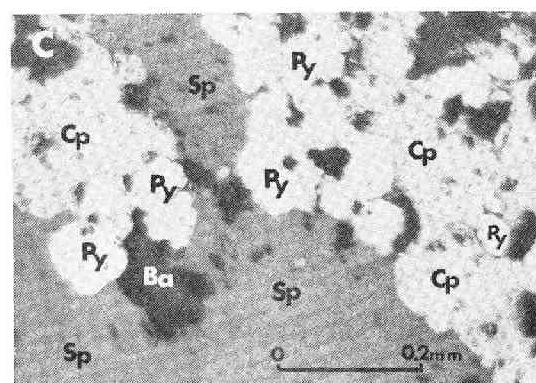
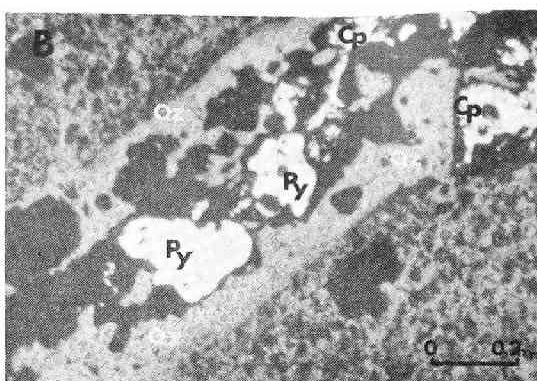
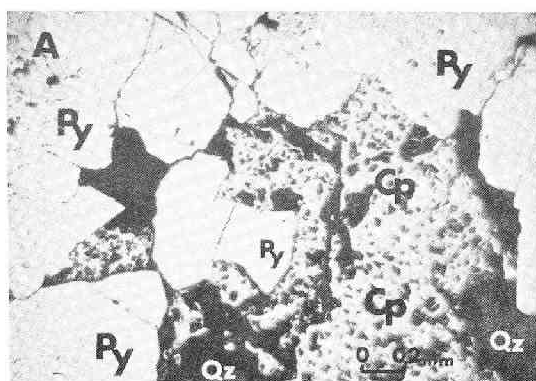


表4-2 黄鉄鉱中の微量成分

	S (1.82)										Fe ⁺² (0.74)												
	Sb ⁻³	As ⁻³	Ba	Ag	Pb ⁺²	Ca	Cd	Bi	In	Mn ⁺²	Ti ⁺³	Zn	Cu ⁺²	Co ⁺²	Sn ⁺⁴	Ni	Mg	Cr ⁺³	Ga	Ge	Al	B	格子定数 (Å)
イオン半径	2.08	1.91	1.34	1.26	1.20	0.99	0.97	0.96	0.81	0.80	0.76	0.74	0.72	0.72	0.71	0.69	0.66	0.63	0.62	0.53	0.51	0.23	
スペクトル 線	2878	2350	4554	3281	2833	4227	3261	3068	3256	2798	3349	3345	3248	3454	3175	3415	2852	4254	2944	3039	3093	2498	
1029	—	—	—	4	3	3	—	—	1	1	2	3	4	—	—	1	3	—	—	—	1	—	5.417
1006	—	—	4	2	3	4	—	1	—	2	2	1	3	—	—	2	3	—	1	—	2	—	5.417
1024	—	—	—	2	3	—	—	—	—	—	1	2	3	—	—	—	1	—	—	—	1	—	5.417
1013	—	—	—	2	3	3	—	—	—	—	1	2	3	—	—	—	3	—	—	—	2	—	5.417
1016	—	—	—	4	2	3	—	1	—	—	1	2	4	1	1	2	3	—	1	—	3	—	5.418
1023	—	—	—	3	3	—	—	1	—	—	—	3	4	—	—	—	1	—	—	—	1	—	5.417
1015	1	1	3	4	3	—	3	—	1	1	—	4	4	—	1	—	1	—	1	1	1	—	5.417
No. 1-6	1	1	3	4	3	2	—	—	1	1	—	3	4	—	3	1	2	—	1	1	3	—	5.417
No. 1-7	—	—	—	3	2	—	1	—	1	—	—	4	4	—	3	—	1	—	1	—	2	—	5.417
No. 1-9	1	1	4	3	4	3	1	2	1	1	—	4	4	—	4	—	2	—	1	—	1	—	5.417
1032	1	1	4	3	3	3	2	—	1	2	2	4	4	—	4	—	3	—	1	1	3	—	5.417
1014	1	—	3	2	3	1	—	2	1	—	—	3	4	—	—	—	2	—	1	—	1	—	5.417
No. 1-4	—	—	3	3	3	2	—	1	1	—	—	3	4	—	—	—	3	—	1	—	1	1	5.417
1003	—	—	—	3	3	—	—	3	1	—	—	3	4	—	—	—	1	—	—	—	1	—	5.417
No. 1-8	—	1	3	3	3	—	1	1	—	1	—	2	4	—	1	1	3	—	—	—	2	—	5.417
1004	1	1	3	4	3	3	1	—	1	3	—	4	4	—	—	—	3	—	1	—	1	—	B
1035	—	—	—	2	2	—	—	3	—	—	—	2	4	—	—	—	1	—	—	—	1	—	5.418
1017	—	—	4	2	3	4	—	2	—	1	3	3	3	2	—	—	3	—	1	—	3	—	5.417
1019	—	—	—	1	1	4	—	1	—	—	1	—	2	—	—	—	1	—	—	—	1	1	5.417
1018	—	—	—	1	1	2	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	1	—	5.417
1025	—	—	1	3	3	2	—	2	—	—	—	2	4	—	1	—	2	—	—	—	1	—	5.417
1026	—	—	2	3	3	3	1	2	—	—	—	3	4	—	—	—	3	—	—	—	2	—	5.417
1027	—	—	—	2	2	—	—	1	—	—	—	—	2	1	—	—	2	—	—	—	1	—	5.417

表4-3 黄銅鉱中の微量成分

		S (1.82)										Cu (0.72) Fe (0.74)												格子間隔 d ₁₃₂ (Å)
		Sb	As	Ba	Ag	Pb	Ca	Cd	Bi	In	Mn ⁺²	Ti ⁺³	Zn	Co	Sn ⁺⁴	Ni	Mg	Cr ⁺³	Ga	Ge	Al	B		
イオン半径		2.08	1.91	1.34	1.26	1.20	0.99	0.97	0.96	0.81	0.80	0.76	0.74	0.72	0.71	0.69	0.66	0.63	0.62	0.53	0.51	0.23		
スペクトル線		2878	2350	4554	3281	2833	4227	3261	3068	3256	2798	3349	3345	3454	3175	3415	2852	4254	2944	3039	3093	2498		
1029		—	—	—	4	1	2	—	—	3	—	—	4	—	—	—	3	—	—	—	2	—	1.593	
1016		—	—	—	3	2	2	—	1	3	—	—	4	—	1	—	2	—	1	—	1	—	1.592	
1023		—	—	—	3	2	1	—	—	2	—	—	3	—	1	—	1	—	—	—	1	—	1.592	
1015		1	1	—	3	4	3	1	1	1	—	—	4	—	2	—	3	—	1	2	2	—	1.592	
No. 1-6		1	—	—	3	3	3	—	3	3	1	—	3	—	2	—	2	—	1	1	1	—	1.593	
No. 1-7		1	—	—	3	3	2	1	—	2	—	—	4	—	1	—	3	—	2	1	1	—	1.592	
No. 1-9		1	—	4	4	3	3	1	1	2	—	1	4	—	1	—	3	3	1	1	2	—	1.592	
1032		1	—	2	4	4	4	1	—	—	1	2	4	—	1	—	3	—	1	1	3	—	1.590	
1014		1	1	—	3	2	2	—	3	3	—	—	4	—	1	—	1	—	1	1	1	—	1.593	
No. 1-4		—	—	—	3	2	4	—	3	2	1	—	3	—	1	—	2	—	1	1	2	—	1.593	
1003		1	—	—	4	3	2	—	3	3	—	—	3	—	1	—	2	—	2	1	1	—	1.592	
No. 1-8		—	—	3	3	3	1	1	—	1	—	—	4	—	1	—	3	—	1	1	2	—	1.593	
1004		—	—	1	4	3	4	1	—	1	1	—	3	—	2	—	4	2	1	2	3	—	1.591	
1035		—	—	—	3	2	3	—	3	3	—	—	3	—	2	—	3	—	1	1	1	—	1.592	
1018		—	—	—	3	1	2	—	1	2	—	—	3	—	—	—	1	—	—	—	1	—	1.592	
1025		—	—	—	3	3	4	—	1	2	—	—	3	—	—	—	3	—	—	—	2	—	1.591	
1026		—	—	3	3	3	4	1	2	3	—	—	4	—	1	—	3	—	—	—	3	—	1.593	

表4-4 閃亜鉛鉱中の微量成分

Element Ionic radius Spectral line No. of Samples	S (1.82)															Zn (0.74)															Lattice constant	X [※] (Mol%)
	Sb ⁻³	As ⁻³	P	Ba	Ag	Pb ⁺²	Hg	Ca	Cd	Bi	In	Mn ⁺²	Ti ⁺³	Fe	Cu ⁺²	Co ⁺²	Sn ⁺⁴	Ni	Mg	Cr ⁺³	Ga	Ge	Al									
	2.08 2878	1.91 2350	1.34 2536	1.34 4554	1.26 3281	1.20 2833	1.10 4538	0.99 4227	0.97 3261	0.96 3068	0.81 3256	0.80 2798	0.76 3349	0.74 3021	0.72 3248	0.72 3454	0.71 3175	0.69 3415	0.66 2852	0.63 4254	0.62 2944	0.53 3039	0.51 3093									
1032	—	—	—	—	3	2	1	1	4	—	1	1	—	2	4	—	—	—	1	—	2	3	1	5.4109±0.000	3.5							
No. 1-9	1	1	—	—	3	3	1	1	4	1	2	1	—	2	4	—	—	—	2	—	2	3	1	5.4102±0.0007	2.0							
No. 1-10	2	1	—	—	3	3	1	1	4	—	1	1	—	1	4	—	—	—	—	—	1	3	1	5.4104±0.0005	2.4							
1022	2	1	1	3	4	3	2	3	4	—	1	1	—	1	4	—	—	—	1	—	2	2	1	5.4096±0.0004	0.7							
1004	1	—	—	—	3	3	1	1	4	—	1	1	—	2	4	—	1	—	1	—	2	2	1	5.4106±0.0012	2.9							
1005	1	1	—	4	4	3	1	3	4	—	1	1	—	2	4	—	1	—	3	—	1	3	3	5.4100±0.0009	1.5							
1007	1	1	—	3	4	3	1	1	4	—	1	1	—	1	4	—	—	—	—	—	2	3	1	5.4096±0.0006	0.7							
1011	1	1	—	—	4	3	2	2	4	—	1	1	—	1	4	—	—	—	1	—	2	3	1	5.4097±0.0003	0.9							
1014	1	1	—	—	3	2	1	2	4	1	2	1	—	2	4	—	—	—	—	—	3	3	1	5.4105±0.0007	2.6							
1015	1	—	—	—	3	3	1	1	4	—	1	1	—	2	4	—	—	—	1	—	1	2	1	5.4098±0.0006	1.1							
No. 1-5	1	—	—	—	3	3	1	1	4	1	1	1	—	1	4	—	—	—	—	—	2	2	1	5.4098±0.0006	1.1							
No. 1-6	1	—	—	—	3	3	1	1	4	1	2	1	—	2	4	—	1	—	1	—	3	2	1	5.4104±0.0005	2.4							
No. 1-7	—	—	—	—	3	2	1	1	4	—	2	1	—	2	4	—	—	—	1	—	2	2	1	5.4102±0.0007	2.0							
1026Y	—	—	—	—	2	1	1	1	4	—	1	1	—	2	3	—	1	—	—	—	3	1	—	5.4120±0.0006	5.9							
1026B	—	—	—	—	3	3	1	1	4	1	1	1	—	2	4	—	2	—	2	—	2	1	1	5.4131±0.0003	8.3							

表4-5 方鉛鉱中の微量成分

S(1.82)																							
Element Ionic radius Spectral line	Sb ⁻³	As ⁻³	Ba	Ag	Hg	Ca	Cd	Bi	In	Mn ⁺²	Ti ⁺³	Fe	Zn	Cu ⁺²	Co ⁺²	Sn ⁺⁴	Ni	Mg	Cr ⁺³	Ga	Ge	Al	Lattice constant
No. of Samples	208	1.91	1.34	1.26	1.10	0.99	0.97	0.96	0.81	0.80	0.76	0.74	0.74	0.72	0.72	0.71	0.69	0.66	0.63	0.62	0.53	0.51	
	2878	2350	4554	3281	4538	4227	3261	3068	3256	2798	3349	3021	3345	3248	3454	3175	3415	2852	4254	2944	3039	3093	
1 0 3 2	1	—	—	3	—	2	1	—	1	—	—	1	3	3	—	1	—	1	1	—	—	1	5.9339±0.0003
No. 1 - 9	1	1	—	3	—	1	1	4	—	—	—	3	3	3	—	3	—	1	—	—	—	1	5.9349±0.0013
No. 1 - 10	2	1	1	3	—	1	2	1	—	1	—	1	4	4	—	1	—	1	—	—	1	1	5.9329±0.0012
1 0 0 4	1	1	—	3	—	2	1	3	—	1	—	4	4	3	—	2	—	1	—	—	—	1	5.9344±0.0012
1 0 0 5	1	—	2	4	—	4	2	1	1	1	1	3	4	4	—	1	—	3	4	—	1	3	5.9349±0.0007
1 0 0 7	1	1	—	3	—	1	2	—	—	—	—	2	4	3	—	1	—	1	—	—	1	1	5.9335±0.0018
1 0 1 1	1	1	—	2	—	1	2	4	—	—	—	2	4	4	—	1	—	1	—	—	1	1	5.9342±0.0020
1 0 1 5	1	—	—	4	—	3	2	3	1	1	—	3	4	4	—	1	—	2	—	—	1	3	5.9333±0.0011
No. 1 - 5	1	1	—	3	—	1	2	3	—	1	—	3	4	4	—	1	—	1	—	—	2	1	5.9343±0.0018
No. 1 - 6	1	1	1	3	—	2	3	4	1	1	—	3	4	4	—	1	—	1	—	1	3	2	5.9342±0.0020
1 0 2 6	1	1	—	3	—	1	2	4	—	—	—	1	4	4	—	1	—	1	—	—	1	1	5.9340±0.0021

元素の相対量を比較するために用いたスペクトル線である。なお、試料の粉碎や分離にめのう乳鉢やクレリシ重液を使用したことにより Si, Tl が検体中に混入する恐れがあり、また Na は最も容易に不純物として入りやすい元素であり、さらに Mo は Fe スペクトル線が重なるなどの理由から、これらの Si, Tl, Na, Mo の 4 元素は表から除外した。なお測定条件については第Ⅱ章第 3 節に述べたとおりである。

第 5 節 定性分析結果の考察

釈迦内鉱山第 1 鉱体において、普遍的に産出する黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱および方鉛鉱を鉱石および母岩からそれぞれ単体分離し、それらについて定性分析を行なった。これらの分析結果をもとにして、硫化鉱物中に含まれる微量成分の挙動に関して、(i) 単位鉱体における変化、(ii) 同一単位鉱体内の中心部と周辺部における変化などについて検討した。なお、すでに述べたように発光分光分析の結果、検出された元素は 24 であるが、鉱物分離の精度から考慮する(第Ⅱ章第 3 節)と Fe, Cu, Zn, Pb, Ba の 5 元素は、夾雑鉱物として分析試料中に混入し、分析結果に影響を与えたことも考えられるので、以下の考察ではこれらの元素を除外した。

1) 単位鉱体における変化

図 4-2, 図 4-3 に示したように、第 1 鉱体は 7 つの小さな単位鉱体から構成されている。これらの単位鉱体を基準にして第 1 鉱体中の微量成分の変化を検討するために、図 4-5 を作成した。すなわち図 4-5 では横軸に単位鉱体(Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ, Ⅵ)を、縦軸に元素の相対量を取り、鉱物種別に、また元素ごとに図示した。図 4-5 では Sp (閃亜鉛鉱), Gn (方鉛鉱), Py (黄鉄鉱), Cp (黄銅鉱) の 4 種の鉱物において、鉱物種によって同じような変化を示す元素と異なった変化を示す元素がみられる。その傾向は必ずしもはっきりしているとはいえないが、たとえば As, Sb はどの鉱物においても、単位鉱体による差は少なく、ほぼ平均的に含まれている。Sn では、閃亜鉛鉱と黄鉄鉱とは逆の傾向を示し、方鉛鉱、黄銅鉱では平均的に含まれている。4 種の鉱物において、分布の傾向が類似する元素としては、As, Sb の他に Bi (黄鉄鉱でははっきりしないが他の鉱物種では鉱体ⅢとⅥにやや多い), Cr, Ti (方鉛鉱、黄銅鉱において鉱体ⅢとⅤからのみ検出される), Ga, In (鉱体Ⅵにやや多い) などがある。また Sn のように鉱物種によって異なった変化をするものには、Cd (鉱体ⅢからⅥに移るにしたがい、方鉛鉱では増加を、黄鉄鉱、黄銅鉱では減少を示す), Ge (方鉛鉱と閃亜鉛鉱とでは逆の傾向を示す) などが挙げられる。この他に Ag, Mn のように、この程度の定性分析ではその傾向がはっきりしないものも存在する。これらの結果から 1 鉱物種だけからは単位鉱体全体の微量成

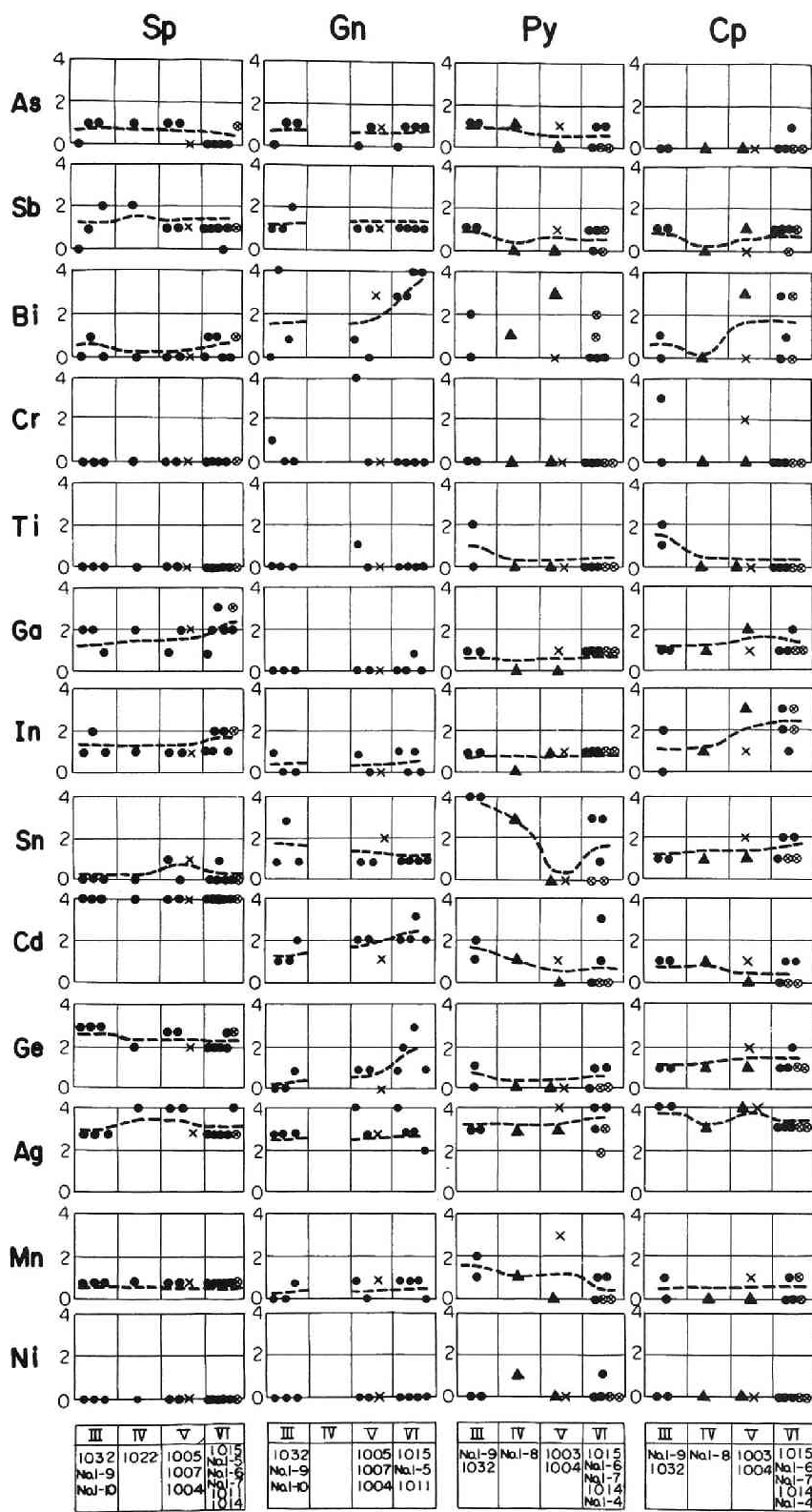


図 4-5

単位鉱体における閃亜鉛鉱 (Sp), 方鉛鉱 (Gn), 黄鉄鉱 (Py), 黄銅鉱 (Cp) 中の微量元素の変化

- : 黒鉱
- ⊗ : 黄鉱
- ▲ : 珪質鉱
- × : 硫化鉱

分の変化を推測することは困難であるが、いくつかの鉱物種が同じような傾向を示す場合には、これを鉱体全体の特色としてとらえてもよいと考えられる。この意味において、図4-5から明らかにされた単位鉱体全体の特色としては、検出されない試料もあるが、CrおよびTiは単位鉱体ⅢとⅤから検出されること、単位鉱体ⅥがBi, Ga, Inなどの微量成分を他の単位鉱体に比べて多く含んでいることがあげられる。

2) 同一単位鉱体内の中心部と周辺部における変化

鉱体の中心部と周辺部では鉱物の生成条件が異なり、その結果微量成分の分布状態が異なることは十分に考えられる。この点を明らかにするための特別な試料採取方法は行なわなかったが、単位鉱体Ⅵを例にとり、同一鉱種（黒鉱）、同一鉱物種（閃亜鉛鉱、黄鉄鉱など）によってその比較を試みた。すなわち単位鉱体Ⅵにおいて、周辺部の試料1015、試料1011と中心部の試料No.1-5、試料No.1-6、試料No.1-7（図4-2、図4-3）とを鉱物種ごとに元素の相対量を比較すると図4-6のようになる。図4-6では顕著な差は認められなかったが、閃亜鉛鉱についてみるとIn, Biが、方鉛鉱ではGeが周辺部より中心部に多いようである。また黄鉄鉱ではSn, Al, Caが中心部に、Cdが周辺部に、黄銅鉱ではInが中心部に多いようである。

第6節 原子吸光分光分析法による定量分析

発光分光分析の結果を考慮して、主要な16元素について原子吸光分光分析法によって定量分析を行なった。バックグラウンドの測定は重水素放電管により、共存元素の影響は標準添加法により主成分元素を加えた検量線により補正した。検液は試料を秤量し、王水に溶解させ、ほとんど乾固させた後に1N-HClで溶かし、1ml中に0.02gの試料を含むように調製した。四面銅鉱については試料が少ないために0.004g/mlとした。この濃度（0.02g/ml）で検出できなかったものを検出限界以下とし、また吸光度が高すぎるときは適宜希釈して用いた。その他の各元素の測定条件、使用バーナなどは第Ⅲ章に詳しく記載したとおりである。

分析に供した試料は、閃亜鉛鉱（Sp）12試料、方鉛鉱（Gn）7試料、黄鉄鉱（Py）22試料、黄銅鉱（Cp）12試料、四面銅鉱（Thd）1試料である。

1) 閃亜鉛鉱

分析結果は表4-6に示すとおりである。微量成分の含有量は、CdとFeは0.1~1%, Mn, Sb, Asは50~1,000ppm, Ag, Ni, Co, Bi, Hg, In, Ga, Crは0~150ppmの範囲にそれぞれ含まれている。釈迦内鉱山産の閃亜鉛鉱は他の鉱山産のもの（三野, 1957; 滝本ら, 1960など）に比べてFeの含有量がとくに低くなっている。Hgの測定は溶液作成後2ヶ月を

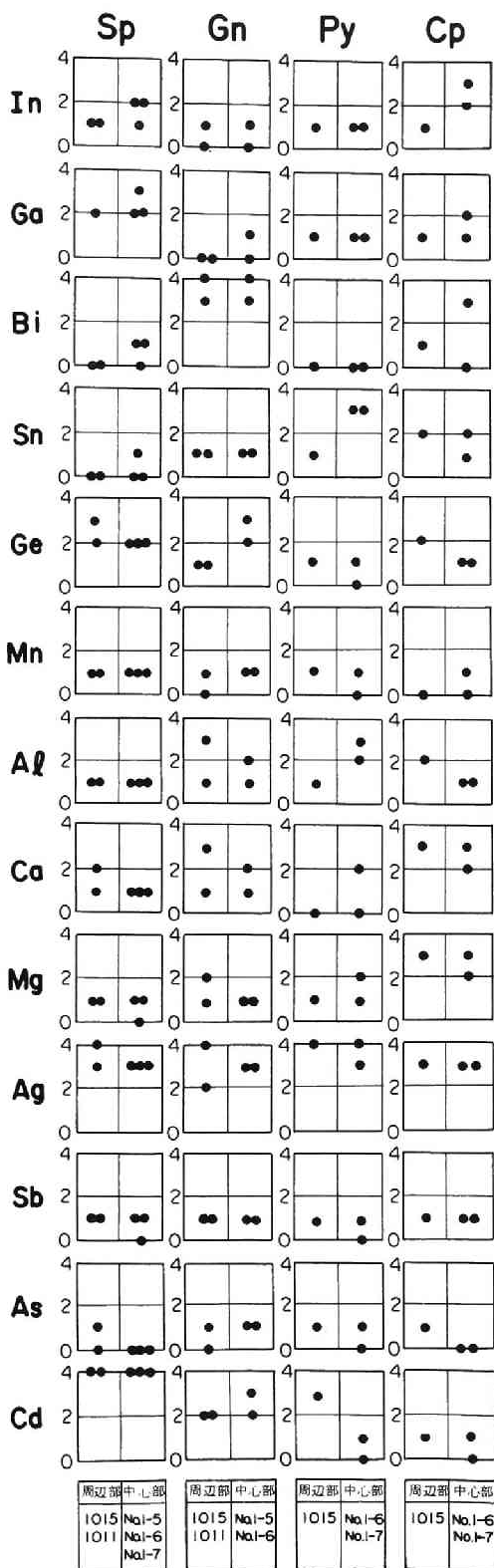


図 4-6 単位鉱体Ⅵにおける中心部と周辺部の微量元素の変化

表 4-6 閃亜鉛鉱中の微量元素の含有量

No. of Samples	Ag (ppm)	Mn (wt%)	Cd (wt%)	Fe (wt%)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Bi (ppm)	In (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cr (ppm)	Hg (ppm)	Sb (wt%)	As (wt%)	Unit-cell edge, a, Å.	
															Measured	Calculated
1032	25	0.071	0.23	0.33	10	< 5	10	< 5				5	0.015	0.010	5.4109±0.0000	5.4107
No. 1-9	65	0.037	0.25	0.34	30	10	45	30				52	0.035	0.015	5.4101±0.0003	5.4106
No. 1-10	150	0.079	0.30	0.23	25	5	40	15				6	0.10	0.10	5.4104±0.0004	5.4109
1005	130	0.009	0.23	0.41	10	< 5	15	10			< 5	38	0.020	0.055	5.4100±0.0003	5.4105
1007	110	0.025	0.25	0.46	20	10	30	10				12	0.030	0.040	5.4096±0.0002	5.4107
1014	15	0.025	0.30	0.39	10	< 5	10	20	50	< 50	< 5	18	0.010	0.015	5.4105±0.0003	5.4108
1015	30	0.013	0.23	0.18	20	5	30	10	< 50	< 50	< 5	< 1	0.025	0.015	5.4098±0.0002	5.4103
No. 1-5	25	0.018	0.25	0.21	40	15	80	20	50	< 50	15	3	0.040	0.020	5.4098±0.0002	5.4105
No. 1-6	25	0.033	0.33	0.37	25	< 5	45	25				15	0.025	0.010	5.4104±0.0002	5.4110
No. 1-7	45	0.025	0.25	0.26	10	< 5	< 10	20	100	< 50	< 5	10	0.005	0.010	5.4102±0.0002	5.4105
1026Y	5	0.009	0.75	0.19	20	5	40	15	150	< 50	< 5	3	0.025	0.005	5.4120±0.0003	5.4122
1026B	10	0.008	0.75	0.34	45	20	105	20	100	< 50	5	3	0.035	0.015	5.4131±0.0001	5.4124

表 4-7 方鉛鉱中の微量元素の含有量

No. of Samples	Ag (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Bi (ppm)	In (ppm)	Hg (ppm)	Sb (wt%)	As (wt%)	Unit-cell edge, a, Å.
1032	110	20	40	20	< 5	50	< 10	40	0.02	0.01	5.934
No. 1-10	330	50	120	10	< 5	20		< 0.1	0.22	0.12	5.933
1005	190	20	90	10		80		< 0.1			5.935
1007	270	30	80	60		30		2			5.934
1011	240	20	85	20	< 5	20	< 10	20	0.020	0.11	5.934
1015	150	30	140	20	< 5	50	< 10	4	0.030	0.04	5.933
1026	120	20	90	10	< 5	50	< 10	50	0.020	0.31	5.934

経ていたため、測定値がやや小さくなっているのではないかと思われる（第Ⅲ章第6節）。

Snは他の鉱物種の場合も含めて、発光分光分析では不規則な分布を示すが、原子吸光分光分析では感度が悪く、共存元素のバックグラウンドへの影響も大きいので四面銅鉱試料以外はSnの定量分析を行なわなかった。

2) 方鉛鉱

分析結果は表4-7のとおりで、方鉛鉱中のAg, As, Sbはいずれも100ppm以上であるが、Bi, Ni, Mn, Cdは10～150ppmの範囲にある。同様、Co, Inは検出限界以下で、Hgは試料によりかなり高い値を示すものもある。方鉛鉱を含む試料はいずれも閃亜鉛鉱、四面銅鉱が共生しているので、方鉛鉱の分離精度を考え合わせると、Cdは閃亜鉛鉱の、またAs, Sbは四面銅鉱の機械的混入による影響も一部加わっていると思われる。

3) 黄鉄鉱

微量成分の分析結果は表4-8のとおりである。Mnは10～830ppmの、Ag, Cd, Ni, Co, Biは0～300ppmの範囲になっている。Hgは0～3ppm, Auは0.1～2ppm程度で、In, Ga, Ge, Cr, Asでは検出限界以下の試料が多い。またMn, Niの含有量が試料によって大きく異なっているのが目立つ。

4) 黄銅鉱

微量成分の分析結果は表4-9のとおりで、Sb, Asは100～500ppm, Bi, Ag, Inは5～100ppmと多く、Mn, Cd, Ni, Co, Hgは0.2～50ppm, Auは0.1ppm程度含まれている。

5) 四面銅鉱

微量成分の分析結果は表4-10に示すとおりである。四面銅鉱試料は1試料しかないが、Ag, Hg, Snが他の鉱物種に比べて多く含まれている。また四面安銅鉱と四面砒銅鉱の比はSb:As = 1:4（モル比）で四面砒銅鉱の方が多くなっている。

第7節 格子定数の測定

第Ⅱ章第5節で記載したような条件にしたがって、各試料の格子定数を求めた。閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱、四面銅鉱の格子定数の計算結果は表4-6、表4-7、表4-8、表4-9、表4-10に示したとおりである。四面銅鉱では a_0 の値は10.247 Å（表4-10）で、四面安銅鉱の a_0 の値10.37 Å（ASTMカード11-107）よりも四面砒銅鉱の a_0 の値10.21 Å（ASTMカード11-102）に近い値を示し、前記の分析値ともよく一致している。

表 4-8 黄鉄鉱中の微量元素の含有量

No. of Samples	Ag (ppm)	Au (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Bi (ppm)	In (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cr (ppm)	Hg (ppm)	Sb (wt%)	As (wt%)	Unit-cell edge, a, Å.
1029	90		40	5	90	90	80	30	<50	<50	<20	0.5	0.010	<0.01	5.417
1006	5	0.4	275	<1	240	25	10	<10	<50		<20	0.7	<0.005	<0.01	5.417
1024	5	0.1	10	<1	5	15	15	<10	<50		<20	1.3	<0.005	<0.01	5.417
1013	5		40	<1	20	20	<10	<10	<50	<50	<20	0.4	<0.005	<0.01	5.417
1016	75		15	5	55	35	75	<10	<50	<50	<20	0.3	0.005	<0.01	5.418
1023	15	0.2	20	3	5	15	10	<10	<50	<50	<20	0.4	<0.005	<0.01	5.417
1015	90		80		30	30	90								5.417
No. 1-7	10		15	10	10	10	<10		<50				<0.005	0.015	5.417
No. 1-9	50		350	36	20	15	15						<0.005	0.040	5.417
1032	30		480	75	10										5.417
1014	8	0.2	10	5	10	15	25	<10	<50		<20	1.4	0.005	0.025	5.417
No. 1-4	10		10	3	5	15	30	<10	<50	<50	<20	0.5	<0.005	<0.01	5.417
1003	20	0.1	10	3	10	15	55	<10	<50		<20	0.3	<0.005	<0.01	5.417
No. 1-8	55		25	15	20	20	35						<0.005	0.100	5.417
1004	130	2.0	830	25	20	20	<10						0.005	0.050	B
1035	9	0.2	15	5	20	30	125	<10	<50	<50	<20	1.4	0.015	0.015	5.418
1017	6		50	3	10	50	25	<10	<50	<50	<20	0.5	<0.005	<0.01	5.417
1019	8		10	3	25	75	75	<10	<50	<50	<20	2.9	0.01	<0.01	5.417
1018	35		5	<1	25	50	10	<10	<50	<50	<20	0.2	<0.005	<0.01	5.417
1025	20	0.2	15	<1	5	55	15	<10	<50	<50	<20	0.4	<0.005	<0.01	5.417
1026	20		15	15	15	55	75	<10	<50	<50	<20	0.0	0.005	<0.01	5.417
1027	8		10	3	15	85	55	<10	<50	<50	<20	0.2	0.010	<0.01	5.417

表 4-9 黄銅鉱中の微量元素の含有量

No. of Samples	Ag (ppm)	Au (ppm)	Mn (ppm)	Cd (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Bi (ppm)	In (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cr (ppm)	Hg (ppm)	Sb (wt%)	As (wt%)
1029	100	0.1	20	10	15	25	55					11	0.020	0.010
1023	30	0.1	10	5	15	25	65	45	< 50	< 50	< 10	2	0.020	< 0.01
No.1-9	40		35	20	20	25	80	30				24	0.040	0.055
1032	120		20	25	< 5	10	< 10	5	< 50	< 50	< 10	0.2	0.015	< 0.01
1014	30	0.1	15	10	25	30	160					6	0.075	0.150
No.1-4	30		40	15	20	30	100	80	< 50		< 10	7	0.030	0.070
1003	60	0.1	20	15	20	30	125	90				16		
No.1-8	50		40	25	35	40	90	85			< 10	23	0.065	0.040
1035	25	0.1	20	15	25	35	75	75				7	0.045	0.025
1018	60	0.1	15	10	20	30	90	70				11	0.040	
1025	80		20	3	< 5	15	10					9	0.010	< 0.01
1026	60	0.1	20	20	30	30	115	75				23	0.045	0.040

表 4-10 四面銅鉱中の微量元素の含有量

No. of Samples	Ag (wt %)	Mn (wt %)	Cd (wt %)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Bi (wt %)	Hg (wt %)	Sn (wt %)	Sb (wt %)	As (wt %)	Unit-cell edge, \AA
No. 1-1	1.4	0.013	0.044	40	< 30	< 0.02	0.02	0.4	6.7	16	10.247

第8節 コロフォーム組織を示す黄鉄鉱の粒子の大きさ

黄鉄鉱試料のうち試料1004は鏡下ではコロフォーム組織を示し(図4-4 I), X線回折では図4-7のようにラインブロードニングを示している。そこで標準試料として単結晶の試料

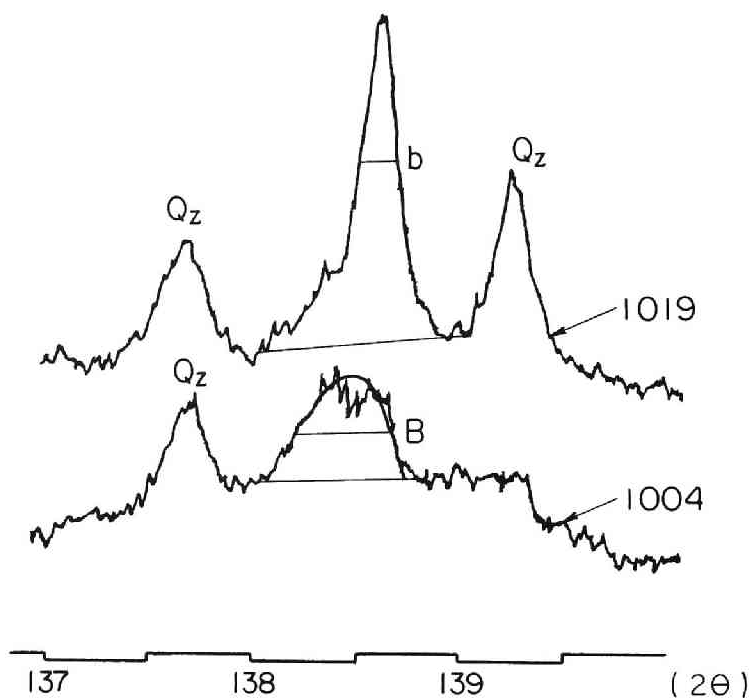


図4-7 黄鉄鉱の(440)面の粉末回折図
(試料1004には顕著なラインブロードニングがみられる)

1019と試料1004の黄鉄鉱2試料について 2θ が $30^\circ \sim 80^\circ$, $136^\circ \sim 140^\circ$ の間を $\frac{1}{4}^\circ/\text{min}$ でX線回折図形を求めた。次に各回折ピークからの半値幅を求め、 $k=0.9$, $\lambda=1.97\text{\AA}$ (Co $K\alpha$)を次式 $D=\frac{k \cdot \lambda}{(B-b) \cdot \cos \theta}$ (第II章第5節2)で述べた)に代入して求めると表4-11のような値が得られる。表4-11では結晶粒子の大きさは $800\text{\AA} \sim 2,500\text{\AA}$ でかなりの誤差があるが、大略の値として試料1004の黄鉄鉱は見かけの粒子より小さく $2,000\text{\AA}$ (0.2μ)ぐらいの粒子の集合体と考えられる。

また試料1004は微量元素が比較的多く含まれている試料

表4-11 回折線のラインブロードニングから求めた黄鉄鉱(試料1004)の粒子の大きさ

h k l	D
1 1 1	2500\AA
2 0 0	2500\AA
2 1 0	2500\AA
2 1 1	1300\AA
2 2 0	1100\AA
3 1 1	800\AA
4 4 0	900\AA

ではあるが(表4-2), 粒子の大きさと微量元素の間には直接的な関係はないように思われる。しかし、これらの微量元素が吸着の影響を受けてとりこまれたのならば粒子の大きさとの間には相関関係があるはずであり、この点に関しては今後測点数を増やして検討する必要がある。

第9節 考 察

定量分析結果、格子定数、試料採取位置などを考慮して、(i) 鉱体の上下に関する各種硫化鉱物中の微量元素の変化、(ii) 閃亜鉛鉱中の微量元素と格子定数との関係、(iii) 閃亜鉛鉱の色について次のように考察した。

1) 鉱体の上下盤および鉱物種における微量元素の変化

すでに述べたように硫化鉱物の分布は、上盤(凝灰岩、泥岩など)、黒鉱、黄鉱、珪質鉱、石膏、下盤(流紋岩など)および鉱脈に分けられるので、試料の採取箇所を考慮して微量元素の含有量を鉱物種ごとに記入してみると図4-8のようになる。四面銅鉱については試料数が少ないので本図から除外してある。図4-8から各元素ごとに主な特徴を述べると次のとおりである。

Ag: 測定値のバラツキは大きい、黒鉱帯にやや濃集がみられる。鉱物種では $\text{Thd} > \text{Gn} > \text{Cp} > \text{Sp} > \text{Py}$ の順に少なくなっている。

Mn: 黒鉱、上盤の一部に濃集がみられ、Spにとくに多く含まれている。

Cd: 上盤に少ない傾向がみられる。鉱物種ではSpに非常に多く、その中でも鉱脈からのSpは、黒鉱からのものに比べてとくに高い値を示している。

Ni: 上盤にとくに高い値を示すものがある。必ずしも黄鉄鉱に多いとはかぎらず、Py, Gn, Sp, Cpに大体平均的にふくまれている。

Co: 上・下盤および鉱脈のPyに多く、鉱体内のPyには少なくなっている。鉱物種による変化は、鉱脈では $\text{Py} > \text{Cp}$ になっているが、鉱体では $\text{Cp} > \text{Py}$ で逆になっている。また、Niとは異なり、CoはGn, Spには極めて少ない。

Ga: Ge, Vなどととも Ga は黒鉱鉱床に特有な元素(伊藤・佐藤, 1969など)とされているが、Spからのみ検出される。

In: 黄鉱と珪質鉱中のCpに多くみられ、黒鉱および上盤中のCpには少ない。鉱物種ではCpにもっとも多く、 $\text{Cp} \gg \text{Sp} > \text{Py}$ の順で、Gnからは検出されない。

Bi: Inと同様で、黄鉱、珪質鉱に多く、上盤、黒鉱には少ない傾向がみられる。鉱物種では、Cpにやや多いが、その他の鉱物では差が認められない。

Hg: 含有量のばらつきは大きい、全体としては黒鉱に多く含まれている。鉱物種について

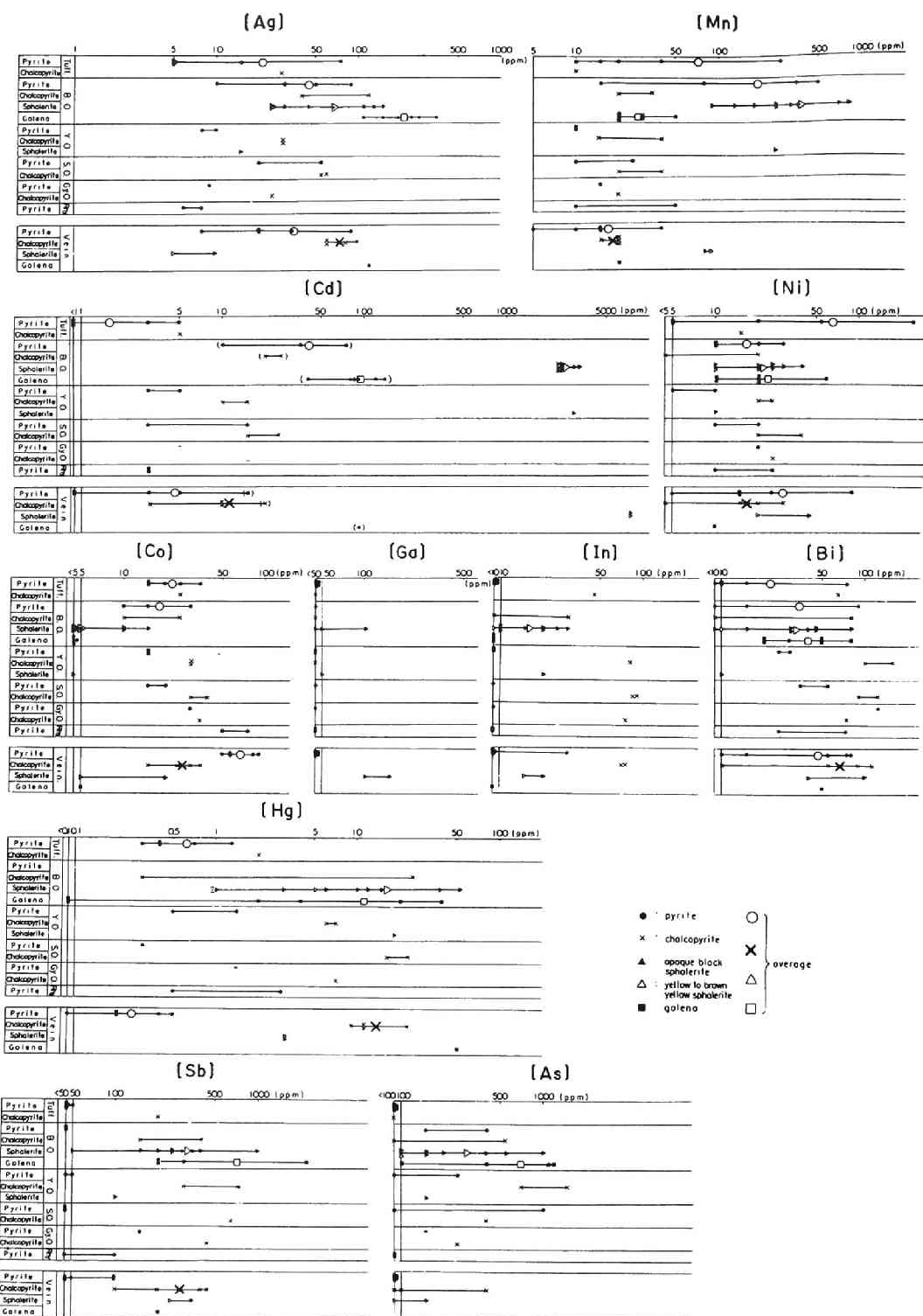


図 4-8 凝灰岩, 黒鉱, 黄鉱, 珪質鉱, 石膏, 流紋岩から分離された閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱, 黄銅鉱中の微量元素の分布状態

みると、 $\text{Thd} > \text{Sp} > \text{Gn}$, $\text{Cp} > \text{Py}$ の順に少なくなっている。

Sb：上盤に少ない傾向がある。Pyには少なく、Gn, Sp, Cpにはかなり検出される。

As：上・下盤に少なく、鉍石帯に濃集している。鉍物種では含有量のばらつきが大きくはつきりしない。しかし一般には、AsはPy中に多く含まれているが、本実験結果では、概してPyには少ない。

2) 閃亜鉛鉱中の微量成分と格子定数との関係

閃亜鉛鉱に含まれる微量成分（とくに Fe, Cd および Mn）とその格子定数（ a_0 ）との関係については、合成および天然産の閃亜鉛鉱を対象にして多くの研究が行なわれてきている。Skinner (1961) によれば閃亜鉛鉱の格子定数（ a_0 ）の値は $a_0(\text{\AA}) = 5.4093 + 0.000456X + 0.00424Y + 0.00202Z$ （X, Y, Zはそれぞれ FeS, CdS, MnS のモル%）の式であらわされる。一般に、閃亜鉛鉱中の Cd, Mn の量は Fe に比べて少なく、したがって、Cd, Mn の格子定数への影響も Fe に比べてわずかである場合が多い。しかし釈迦内鉍山産試料の場合、Fe の量が少なくて、ほとんどの試料が Fe とほぼ同程度の Cd 含有量を示すため、FeにかわってCdの影響がもっとも大きくなっている。

そこで閃亜鉛鉱中の Fe, Cd, Mn の含有量と測定された格子定数との関係を図示すると図 4-9 のようになり、Cd では相関関係が認められるが、Fe, Mn では明らかでない。また、上記の式を用いて格子定数を算出すると表 4-6 のとおりで、測定値とよく合っているが、やや計算値の方が大きいようである。

なお、方鉛鉱および黄鉄鉱については、格子定数の差がわずかにあり、微量成分との関係は認められない。また、方鉛鉱はマチルダイト（ AgBiS_2 ）と固溶体を作ることには知られている（Hall, 1971）が、釈迦内鉍山産方鉛鉱では表 4

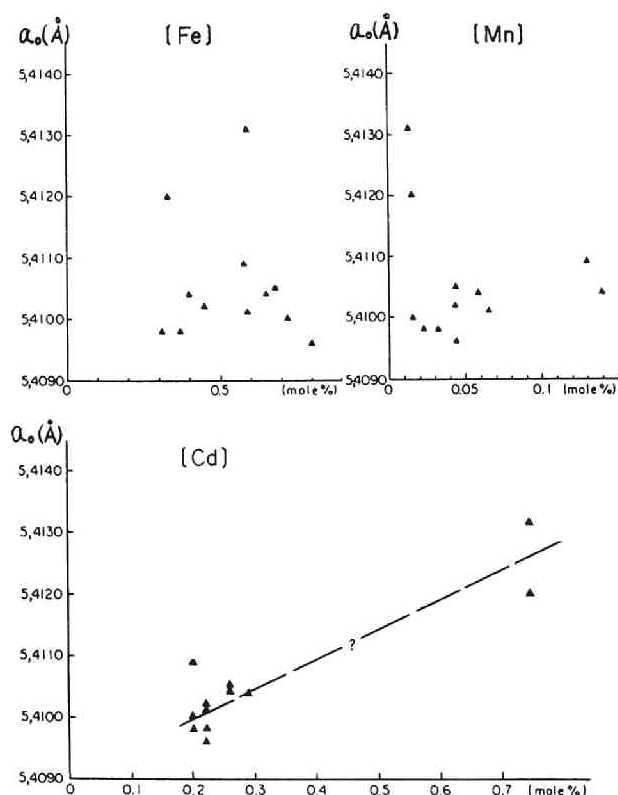


図 4-9 閃亜鉛鉱の格子定数と Fe, Mn, Cd の含有との関係

—7でわかるように Bi—Ag の相関関係は認められない。

3) 閃亜鉛鉱の色について

閃亜鉛鉱が黄色透明なものから、黒色不透明なものまで存在することについては、Feの含有量の相違がその主な原因として考えられてきている。しかし閃亜鉛鉱の色は必ずしもFeの含有量に関係するものではないという報告もなされている (Rodder and Dwornik, 1968; Graser, 1969; Togari, 1961など)。釈迦内鉱山産試料の場合、黄色半透明なもの (試料 1026 Y) と黒色不透明なもの (試料 1026 B) を比較すると、Fe の量はそれぞれ 0.19 wt %, 0.34 wt % で、試料 1026 B の方に 1.8 倍多く、Bi, In, Sb, As, Co, Ni, Cr, などの微量元素も試料 1026 B に多くなっている。また Mn, Ga は試料 1026 Y の方に多く含まれている。しかし試料 1015 において、Fe の量は試料 1026 Y より少なく、また試料 1026 Y が比較的粒子も大きく、分離も容易で、他の試料に比べて Cp, Py の不純物が多く混入したとは考えられないにもかかわらず黒色不透明である。試料 1032 は Fe の量が多いが赤褐色半透明である。これらの事実から釈迦内鉱山産閃亜鉛鉱についても色と Fe の含有量との間にはとくに関係はないように思われる。

第 10 節 結 言

- 1) 釈迦内鉱山産の閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱および四面銅鉱について、それぞれ定性および定量分析を行なった。Ag は四面銅鉱、方鉛鉱、とくに四面銅鉱に多く、Cd, Mn, Ga は閃亜鉛鉱に、In は黄銅鉱に、Hg は四面銅鉱および閃亜鉛鉱に濃集していることが明らかとなった。
- 2) 鉱石種による変化では、Mn, Ag, Hg が相対的に黒鉱に多く、In, Bi は黄鉱、珪質鉱中の黄銅鉱に多く含まれている。
- 3) 閃亜鉛鉱では、Fe, Cd が 0.1 % ~ 1 %, また Mn は 0.008 ~ 0.08 % の範囲でそれぞれ含まれているが、その格子定数は Cd の影響が大きく、Cd と相関関係がみられる。また合成実験により求められた Skinner の式から計算した格子定数とはよく一致する。
- 4) 閃亜鉛鉱の色については、一般に Fe の含有量との関係が論じられているが、釈迦内鉱山産の閃亜鉛鉱については、Fe の含有量と閃亜鉛鉱の色との間には直接的な関係は認められない。

参 考 文 献

Graeser, S. (1969): Minor elements in sphalerite and galena from binnatal relations to coloration

- problems, isotopic composition, etc. *Contr. Mineral and Petrol.*, 24, 156 ~ 163.
- Hall, W. E. (1971): Minor-element contents of the sulfide minerals, Darwin Lead-silver-zinc Mine, Inyo County, California. *Proceedings of the IMA-IAGOD Meetins '70 Joint Symposium Volume*, 119 ~ 126.
- 伊藤司郎・佐藤壮郎 (1969): 黒鉱の微量成分元素について. 「黒鉱鉱床の構成鉱物ならびに熱水鉱床産硫化鉱物の結晶学と地球化学」シンポジウム論文集, 89 ~ 93.
- Kajiwara, Y. (1970): Syngenetic features of the Kuroko Ore from the Shakanai Mine. *Volcanism and Ore Genesis* (T. Tatsumi ed.), Univ. Tokyo Press, 197 ~ 206.
- 三野英彦 (1957): 閃亜鉛鉱の選鉱性に関する基礎的研究 (第 I 報). *日鉱誌*, 73, 25 ~ 34.
- 西山孝・港種雄 (1971): 硫化鉱物中の微量成分 (I), 釈迦内鉱山産の黄鉄鉱と黄銅鉱. *鉱山地質*, 21, 418 ~ 433.
- 西山孝・港種雄 (1973): 原子吸光分光分析による硫化鉱物中の微量元素の定量について, *日鉱誌*, 89, 633 ~ 637.
- 西山孝・港種雄 (1973): 硫化鉱物中の微量成分 (II), 釈迦内鉱山産の閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱, 黄銅鉱および四面銅鉱について. *鉱山地質*, 23, 205 ~ 211.
- Nishiyama, T. (1974): Minor elements in some sulfide minerals, sphalerite, galena, pyrite, chalcopyrite and tennantite from the Shakanai Mine. *Mining Geol. Special Issue*, 6, 371 ~ 376.
- 太田垣享 (1966): 釈迦内鉱山の探査について. *鉱山地質*, 16, 237 ~ 248.
- 太田垣享・塚田靖 (1966): 釈迦内鉱山第 1 鉱体の鉱石. *日鉱誌*, 82, 1031 ~ 1038.
- 太田垣享・塚田清・長田武司・鈴木英夫 (1968): 釈迦内鉱山の地質鉱床 (I). *鉱山地質*, 18, 1 ~ 10.
- Roedder, E. and Bwornik, E. J. (1968): Sphalerite color banding lack of correlation with iron content, Pine Point, Northwest Territories, Canada., *Am. Mineralogist*, 53, 1523 ~ 1529.
- 椎川誠 (1966): 鉱床ならびに上・下盤岩石中の微量成分. *日鉱誌*, 82, 1051 ~ 1064.
- Skinner, B. J. (1961): Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *Am. Mineralogist*, 46, 1399 ~ 1410.
- 高橋清 (1963): 硫化鉱物の微量成分の地球化学的研究. *地調報告*, 199 号, 1 ~ 67.
- 高橋清 (1966): 黒鉱および黒鉄鉱物の微量成分. *日鉱誌*, 82, 1065 ~ 1071.
- 滝本清・港種雄・広野修一郎 (1960): 埼玉県秩父鉱山産閃亜鉛鉱の格子定数と微量成分との関係について. *水曜会誌*, 14, 186 ~ 189.
- 滝本清・港種雄・西山孝・安藤邦洋 (1968): 釈迦内鉱山産鉱石鉱物中の銀の分布 (I). *水曜*

会誌, 16, 540～545.

Togari, K. (1961): Mineralogical studies on Japanese sphalerite. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV. 10, 703～733.

山岡一雄 (1969): 東北地方の黒鉱鉱床産金属鉱物について. 「黒鉱鉱床の構成鉱物ならびに熱水鉱床産硫化鉱物の結晶学と地球化学」シンポジウム論文集.

第Ⅴ章 釈迦内鉍山産鉍石における銀の 賦存状態とその回収について

第1節 緒 言

黒鉍鉍床は、もともと土鉍と呼ばれた銀鉍の開発に始まった歴史をもっており、当初よりこの種の鉍床に伴う銀には注目されている。しかしながら鉍石中あるいは浮選精鉍中の銀鉍物の挙動の研究はいまだに十分とはいえず、またその回収にも多くの未解決の問題が残されている。そこで前章では微量成分の一つとして銀の挙動を論じたが、銀は経済的にも価値が高いため、本章においてあらためて工学的な面から銀の存在状態を検討した。

第2節 研究試料

鉍石試料はいずれも釈迦内鉍山第1鉍体から採取し、鉍石の産状は表5-1に示す通りである。

表5-1 鉍石の産状と銀品位

試料番号	産 状	単位鉍体	主 要 構 成 鉍 物	銀 品 位
No.1-1	細粒緻密塊状黒鉍	V	Sp>Cp, Gn>Ba>Thd	807 ^{ppm}
No.1-2	細粒緻密塊状黒鉍	V	Sp>Gn>Ba>Cp, Thd, Py	442
No.1-3	細粒緻密塊状黒鉍	VI	Sp>Gn>Cp>Ba, Thd, Py	126
No.1-4	黄 鉍	VI	Py > Cp	7
No.1-5	中粒緻密塊状黒鉍	VI	Sp>Ba>Gn>Cp>Thd, Py	136
No.1-6	粗 粒 塊 状 黒 鉍	VI	Sp>Cp>Gn>Py>Ba, Thd	142
No.1-7	粗 粒 塊 状 黒 鉍	VI	Sp>Cp>Py>Gn, Thd	99
No.1-8	珪 質 鉍	IV	Py>Cp>Gn>Sp>Qz>Ba	41
No.1-9	礫 岩 状 黒 鉍	III	Sp>Cp>Qz>Gn>Ba, Thd, Py, Se	133
No.1-10	礫岩状黒鉍中の 細粒緻密塊状黒鉍	III	Gn>Sp>Ba>Py, Cp	455
No.1007	細粒緻密塊状黒鉍	V	Sp>Ba>Gn>Qz>Thd, Py, Cp	170
No.1008	細粒緻密塊状黒鉍	VII	Gn>Sp>Ba>Cp>Thd, Py	170
No.1022	細粒緻密塊状黒鉍	IV	Sp>Gn>Cp>Ba>Thd>Py	330

Sp：閃亜鉛鉍，Gn：方鉛鉍，Py：黄鉄鉍，Cp：黄銅鉍，Thd：四面銅鉍，
Ba：重晶石，Qz：石英，Se：絹雲母

浮選精鉱も同じく第1鉱体の黒鉱鉱石からのもので、昭和41年12月10日、日本鉱業(株) 釈迦内鉱業所において精製された銅精鉱、亜鉛精鉱および鉛精鉱を用いた。

第3節 EPMAによる鉱物中の銀品位

一般に黒鉱中の銀鉱物ならびに含銀鉱物としては、輝銀鉱、方鉛鉱、四面銅鉱などの存在が確かめられている。そこでEPMAによって試料No.1-1について銀の分布の状態を追跡し、図5-1に示すような結果を得た。図5-1は同一試料について順次、Cu, Zn, Pb, Ba, Fe, Sb,

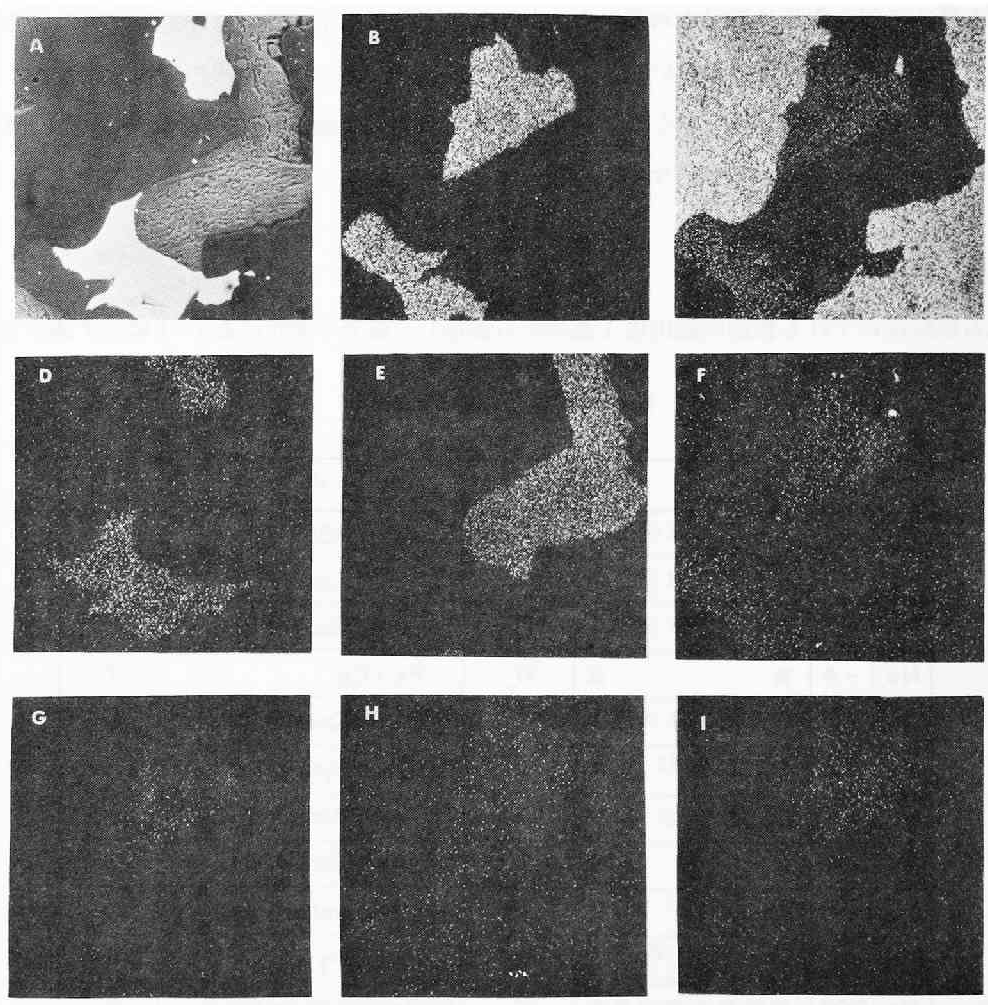


図5-1 鉱石のEBS像(試料No.1-1)

- | | |
|--|---|
| A : 反射電子線像 | B : $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (LiF) |
| C : $\text{ZnK}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (LiF) | D : $\text{PbL}_{\beta 1}$ 特性X線像 (LiF) |
| E : $\text{BaL}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (Quartz) | F : $\text{FeK}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (LiF) |
| G : $\text{SbL}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (Quartz) | H : $\text{AsK}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (LiF) |
| I : $\text{AgL}_{\alpha 1}$ 特性X線像 (Mica) | () は Analyzing crystal |

AsおよびAgの検出を行なったもので、Cu、As、SbおよびAgの示す像の関係から、四面銅鉱にAgが多く含まれていることが推察される。またEPMAによるCu、Agの線分析チャートを求めると、図5-2のような結果が得られ、少量ながら四面銅の部分にはAgが認められる。本研究で行なったEPMAによる分析において、Agが検出されたのは四面銅鉱のみで、方鉛鉱や閃亜鉛鉱中のAgの含有量は分析感度以下のようなのである。

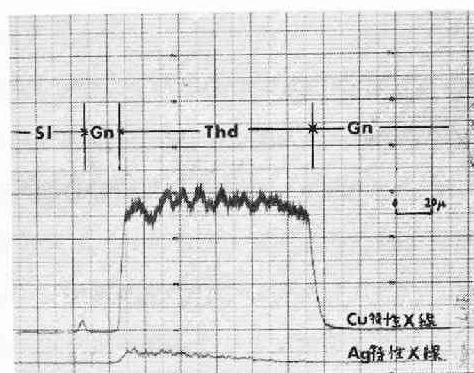


図5-2 EPMAによる銅、銀線分析チャート（試料No.1-1）

第4節 鉱石、鉱石鉱物および浮選精鉱中の銀品位

4-1 鉱石の銀品位

各種の鉱石をバルクで原子吸光分光分析法によりAgを分析すると、表5-1に示すような分析値が得られた。黒鉱の銀品位は274ppm（11試料の平均値）で、黄鉱の7ppm、珪質鉱の41ppmに比べると、Agは黒鉱、なかでも細粒緻密黒鉱にとくに濃集している。

4-2 鉱石鉱物中の銀品位

前節で述べたように、EPMAによる分析結果から主な鉱石鉱物では、四面銅鉱に多くのAgが含まれることが判明したが、さらに各鉱物中の含銀量を定量的に把握するために、各鉱物を分離し、定量分析を試みた。まず鉱物分離の結果、黄銅鉱、方鉛鉱および閃亜鉛鉱についてはX線粉末回折図から他の鉱物の存在が無視できる程度に濃集することができた。四面銅鉱については試料No.1-1、試料No.1007においては80%以上に濃集することができたが、他の2試料（No.1008、No.1022）では十分な濃集が行なわれなかった。これは試料中の四面銅鉱の粒度の相違によるものと考えられる。

表5-2 各鉱石鉱物の銀品位

分離した鉱石鉱物試料中のAgの含有量は表5-2に示すとおりであるが、この結果から明らかなように鉱石鉱物の含銀量は、四面銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、共銅鉱の順に少く、とくに四面銅鉱は他の鉱石鉱物の10倍以上の含銀量を示し

試料番号	原 鉱	黄 銅 鉱	閃亜鉛鉱	方 鉛 鉱	四面銅鉱
No.1-1	807 ppm	— ppm	480 ppm	1030 ppm	13600 ppm
No.1007	170	125	95	250	4450*
No.1008	170	33	105	98	—
No.1022	330	55	112	237	—
平 均	369	71	198	404	9030

〔測定条件〕

Source Ag 3279 Å, Current 15 mA, P.M. Volt 0.5 kV,
Chart speed 2 cm/min, Recorder sensibility 0-10 mV,
Fuel H₂ 0.6 kg/cm², Oxidant Air 1.0 kg/cm².

* 80% 四面銅鉱試料

ている。

4-3 浮選精鉱中の銀品位

各浮選精鉱の各種粒度別銀品位は図5-3に示す通りである。銅精鉱は鉛精鉱および亜鉛精鉱より含銀量が著しく高く、かつ粒度が小さくなるにしたがって含銀量が増加している。鉛精鉱は銅精鉱より含銀量が少なく、亜鉛精鉱より多い。また鉛精鉱は-170~+200メッシュの粒度範囲で最大の含銀量を示している。亜鉛精鉱は銅精鉱および鉛精鉱に比べて著しく含銀量が少なく、また粒度に関係なく一定の値を示している。

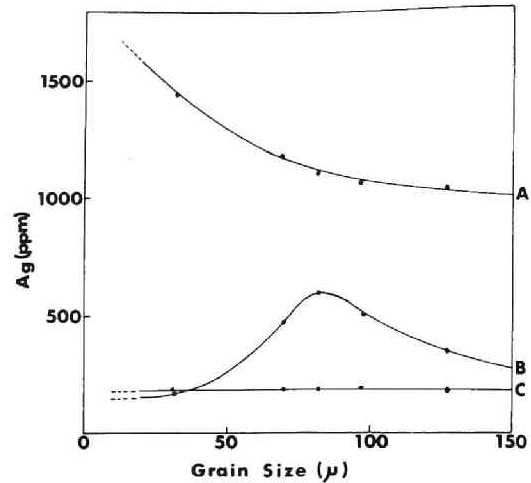


図5-3 浮選精鉱の粒度と銀品位の関係
A：銅精鉱，B：鉛精鉱，C：亜鉛精鉱

第5節 鉱石および浮選精鉱中の四面銅鉱

5-1 鉱石中の四面銅鉱

四面銅鉱と共生する鉱物は方鉛鉱，閃亜鉛鉱，黄銅鉱の順に多く，とくに方鉛鉱と緊密な関係を示している（図5-4）。また，上記の鉱石鉱物間を充填した形で，四面銅鉱と接する重晶石がしばしば認められる。次に，各鉱石について行なった顕微鏡による分析の結果から求めた四面銅鉱の粒度および体積百分率は表5-3に示す通りである。同表からも明らかなように，四面銅鉱の粒子の大きさ

表5-3 四面銅鉱の粒子の大きさ，分布量および体積百分率

鉱石試料	平均実直径 (μ)	分布量 (1/cm ²)	体積百分率 (%)
No. 1007	150	40	0.7
No. 1008	大粒	140	1.5
	小粒	45	0.02
No. 1022	20	12000	4

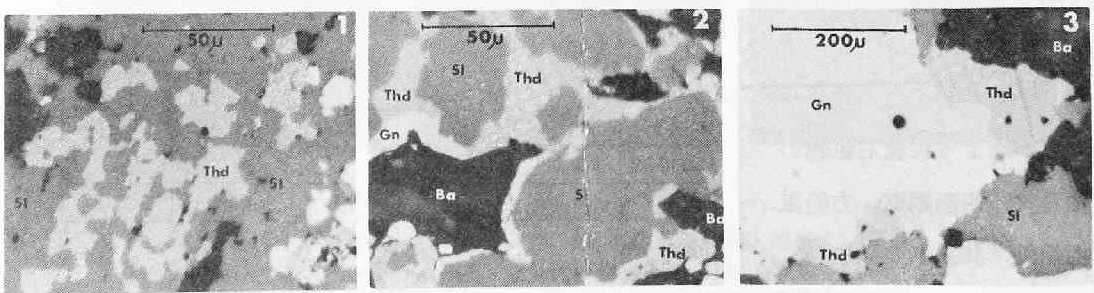


図5-4 黒鉱鉱石中の四面銅鉱 1：試料No.1007，2：試料No.1008，3：試料No.1022，
Thd：四面銅鉱，Gn：方鉛鉱，Sl：閃亜鉛鉱，Ba：重晶石

および体積百分率は各試料によって異なっている。とくに試料No. 1008においては鉍石鉍物の粒度の相異から大粒部分と小粒部分とに区別され、四面銅鉍の粒子の大きさおよび体積百分率もその区別にしたがって著しい差がみとめられる。これらの相違は、鉍石から四面銅鉍の単体分離および浮選過程における四面銅鉍の挙動に大きな影響を与えるものと考えられる。また、四面銅鉍の形状は一般に複雑で不定形を示しており、とくに細粒緻密鉍石試料の閃亜鉛鉍中に見られる四面銅鉍にその傾向が著しい（図5-4）。

5-2 浮選精鉍中の四面銅鉍

各浮選精鉍から四面銅鉍を単体に分離することを試みた結果、銅および鉛精鉍からは四面銅鉍を単体に分離・濃集することができたが、亜鉛精鉍からは分離できなかった。このことは、銅および鉛精鉍に四面銅鉍が多く濃集しており、亜鉛精鉍にはほとんど四面銅鉍が含まれていないことを示唆している。図5-5に銅および鉛精鉍から分離した四面銅鉍のX線粉末回折図

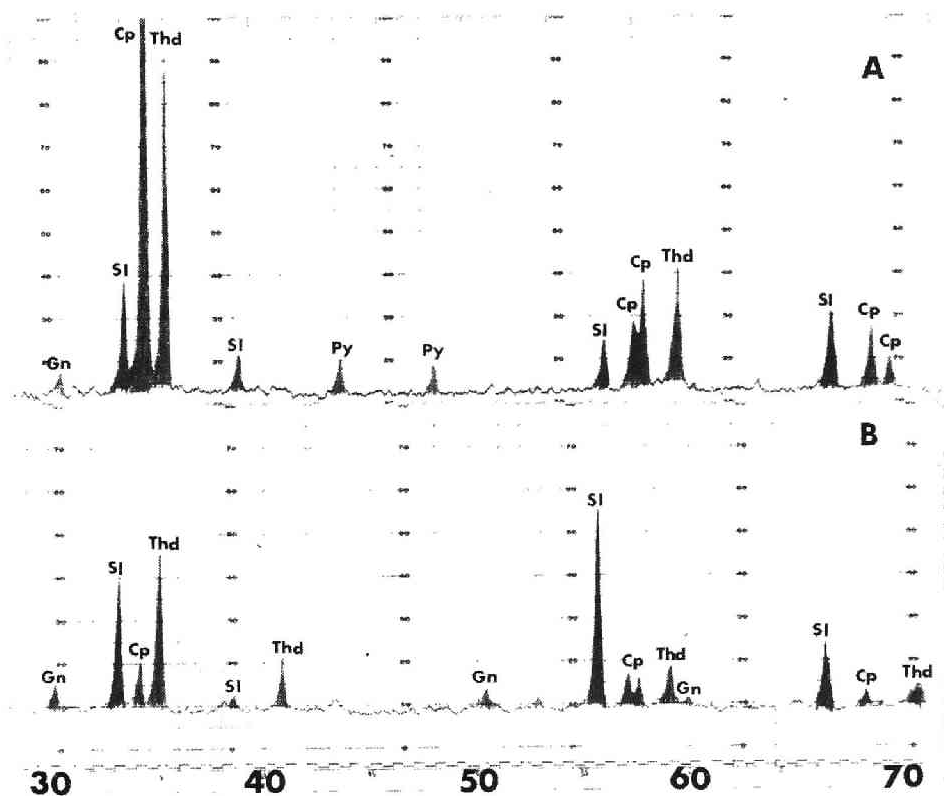


図5-5 X線粉末回折図

A：銅精鉍から分離した四面銅鉍試料

B：鉛精鉍から分離した四面銅鉍試料

〔測定条件〕 Target $\text{CoK}\alpha$, Voltage 35Kv, Current 15mA, Scale factor 16, Multiplier 1, Time constant 4sec., Scanning speed $1^\circ/\text{min.}$, Chart speed $\frac{1}{2}"/\text{min.}$, Divergence slit 1° , Receiving slit 0.006", Scatter slit 1° , Room temperature 24°C

を示す。鏡下で観察すると、これらの四面銅鉱のうち、銅精鉱から分離した四面銅鉱は、他の鉱物と片刃することが少なく、ほとんど遊離粒子の形で存在しているのに対し、鉛精鉱から分離した四面銅鉱は、大部分が閃亜鉛鉱と片刃の状態が存在し、方鉛鉱と片刃の状態にある四面銅鉱は認められなかった。図5-5に示すように、銅精鉱から分離した四面銅鉱には黄銅鉱が多く伴われている。これは両鉱物の磁性および比重が互いに近似しているので、磁選および重液分離による両者の分離が困難なためと考えられる。

第6節 浮選における四面銅鉱の挙動

図5-3に示す銅精鉱の各種粒度別銀品位は、銅精鉱の主成分である黄銅鉱の銀品位(表5-2)より著しく高い。鉛精鉱においても 82μ 付近の銀品位は、その主成分である方鉛鉱より銀品位がかなり高い。また、一般に粒度が小さくなれば含銀鉱物の遊離粒子生成率は大になる。このように、銅および鉛精鉱に見られた銀品位の異常、ならびに各浮選精鉱の粒度差による銀品位の変化は、特別な含銀鉱物の存在を示しているものと考えられる。黒鉱鉱石中の含銀鉱物には四面銅鉱属鉱物、濃紅銀鉱、スタンベルグ鉱、ストロメイヤ鉱などが知られているが、四面銅鉱以外はごく微量であるため含銀鉱物としては四面銅鉱が重要な役割を演じていると考えられる。このことは、銅および鉛精鉱からは容易に四面銅鉱が分離できることから明らかである。各浮選精鉱の粒度別による銀品位の変化が四面銅鉱の含有量によって生ずることを考慮に入れて図5-3を見なおすと、次のことがわかる。遊離粒子生成率の高い細粒では、四面銅鉱は銅精鉱中に著しく濃集しており、逆に鉛精鉱では減少している。また亜鉛精鉱には粒度別に関係なく、四面銅鉱がほとんど含まれていない。これらのことは、四面銅鉱の浮選挙動が黄銅鉱の浮選挙動に類似しているためと考えられる。

第7節 結 言

黒鉱鉱石および選鉱産物中のAgの分布について検討した結果、次のようなことが明らかになった。

1. 珪質鉱、黄鉱、黒鉱の中でAgは黒鉱に多く、なかでも細粒緻密黒鉱に多く含まれている。また鉱物種では、四面銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄銅鉱の順に多く、とくに四面銅鉱は他の鉱物の10倍以上の含銀量を示す。
2. EPMAによるAgの分析では、四面銅鉱以外の方鉛鉱および閃亜鉛鉱では感度以下で分析がかなり困難なようである。
3. 選鉱産物中においては四面銅鉱属鉱物は、閃亜鉛鉱、黄銅鉱および黄鉄鉱とも片刃の状態

にあるが、方鉛鉱と片刃の状態で存在することはきわめて稀れである。

4. 選鉱産物中の四面銅鉱属鉱物は、その大部分が銅精鉱に含まれ、とくに細粒においては遊離粒子の形で濃集している。また四面銅鉱属鉱物は鉛精鉱中にも含まれてくるが、とくに82 μ 付近の粒度において著しい。亜鉛精鉱および硫化精鉱中には四面銅鉱属鉱物はほとんど含まれていない。
5. 四面銅鉱属鉱物は黄銅鉱と類似した浮選挙動を示す。

参 考 文 献

浮選研究会(1965): 硫化鉱物中の金・銀の回収に関する調査。

堀越義一(1951): 花岡鉱山を中心とする黒鉱々床の基礎的研究。鉱山地質, 1, 1~11.

木下亀城(1943): 本邦の黒鉱鉱床。丸善。

松隈寿紀(1966): 黒鉱鉱石の鉱物組成と組織。日鉱誌, 82, 1001~1007.

松隈寿紀(1966): 鉱石中の金銀の賦存状態について。浮選, 30, 11~20.

港種雄・西山孝・日野英宣(1970): 釈迦内鉱山産鉱石鉱物中の銀の分布(Ⅱ)。水曜会誌, 17, 57~60.

向井滋(1957): 鉱物の単体分離に関する考察。浮選, 春季号。

日本鉱業会編(1966): 日鉱誌, 黒鉱特集号(その3)

大田垣亨・塚田靖・長田武司・鈴木英夫(1968): 釈迦内鉱山の地質鉱床(1)。鉱山地質, 18, 1~10.

滝本清・港種雄・西山孝・安藤邦洋(1968): 釈迦内鉱山産鉱石鉱物中の銀の分布(1)。水曜会誌, 16, 540~545.

浦島幸世・佐藤寿一(1968): 釈迦内黒鉱鉱床の含金鉱石並びに自然金。鉱山地質, 18, 11~24.

牛沢信人(1969): 鉱石ならびに選鉱産物中における銀および銀鉱物の存在状態。日鉱誌, 85.

山岡一雄(1964): 東北地方の黒鉱鉱床産金属鉱物について。シンポジウム「黒鉱鉱床の構成鉱物ならびに熱水鉱床産硫化鉱物の結晶学と地球化学」

第Ⅶ章 キースラーガー型鉱床から産する 硫化鉱物中の微量成分 ——下川鉱山産磁硫鉄鉱，黄鉄鉱，黄銅鉱について——

第1節 緒 言

下川鉱山では鉱床および母岩の広い範囲にわたって，硫化鉱物の産出がみられる。本章ではこれらの硫化鉱物に含まれる微量成分を研究するために，まず各硫化鉱物（磁硫鉄鉱，黄鉄鉱，黄銅鉱など）を鉱物分離し，次にそれらについて発光分光分析法ならびに EPMA による定性分析および原子吸光分光分析法による定量分析をおこない，微量成分の分布状態を明らかにした。とくに母岩中に含まれる磁硫鉄鉱中の Ni，Co の含有量を比較した結果，Ni，Co の含有量に相違が認められ，その差は Co/Ni の値にすると 100 倍にもなることがわかった。このことは，鉱床の生成条件を考察するうえで，貴重な資料であるとともに，鉱床探査のためにも重要な手がかりを与えるものである。

第2節 地質と試料採取位置

下川地域は北海道の中軸帯の北部に位置し，鉱山付近は先白亜紀の日高累層群に属する泥質の堆積岩とそれに伴われる輝緑岩類から構成されている。この輝緑岩類には西南日本外帯のような広域変成作用はみられず，化学組成では典型的なソレイト岩系に属している（池田ら，1972；高坂，1975 など）。

下川鉱山の地質鉱床については，すでに池田ら（1971，1972），三宅（1965a，1965b）などによりくわしく調査され，報告されている。それらによれば，本鉱床は輝緑岩と粘板岩との境界部付近に胚胎されたキースラーガー型鉱床である。鉱石は縞状鉱，緻密塊状鉱，素硫化鉱などに分けられ，硫化鉱物としては主に磁硫鉄鉱，黄鉄鉱，黄銅鉱，閃亜鉛鉱を産出する。また母岩（輝緑岩あるいは粘板岩）中にも，少量の硫化鉱物が不規則に存在する。とくに輝緑岩中では，磁硫鉄鉱，黄鉄鉱，黄銅鉱，閃亜鉛鉱など各種の鉱石鉱物が確認されているが，量的には磁硫鉄鉱が圧倒的に多いといわれる（高坂，1975）。

ここでは，研究対象として下 10 番レベルをえらび，試料の採取しやすい新鉱体および 17 号鉱体を中心にサンプリングをおこなった。試料の採取位置は図 6-1 に，試料の産状は，黒鉄鉱床の時と同様に調べ（第Ⅳ章第 3 節），表 6-1 に示した。なお，池田ら（1972）は，粘板岩

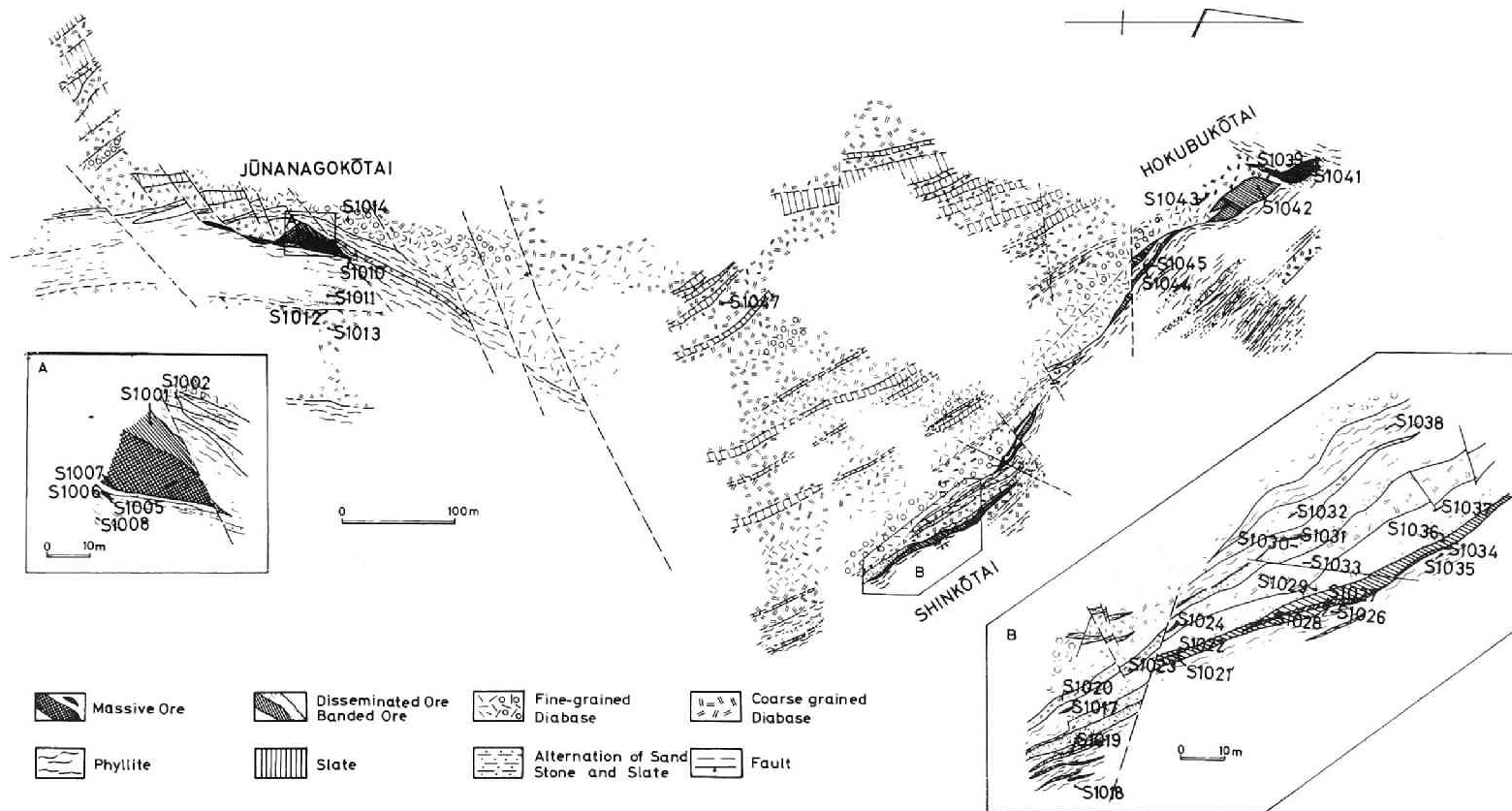


図 6-1 下 10 番レベルの地質鉱床図と試料採取位置（下川鉱業所原図）

表 6-1 下川鉱山産磁硫鉄鉱中の Ni および Co の化学分析結果

試料番号	鉱石および岩石の産状	主 要 構 成 鉱 物	Co	Ni	Co/Ni	試料番号	鉱石および岩石の産状	主 要 構 成 鉱 物	Co	Ni	Co/Ni
SI001	縞状鉄	Chl, Cp, Se, Po, Mg, Qz	1000 ^{ppm}	130 ^{ppm}	7.7	SI026	粘板岩	Qz, Chl, Al, Se, Po	330 ^{ppm}	1700 ^{ppm}	0.19
SI002	輝緑岩	Chl, Qz, Al, Po	750	2300	0.33	SI027	塊状鉄	Py, Qz, Cp, Po	1100	30	37
SI005	塊状鉄	Cp, Py, Po, Qz, Chl	500	40	13	SI028	縞状鉄	Qz, Se, Chl, Po, Al	1200	30	40
SI006	粘板岩	Qz, Se, Chl, Al, Po	230	500	0.46	SI029	縞状鉄	Qz, Chl, Cp, Po	1200	150	8.0
SI007	塊状鉄	Cp, Py, Po, Qz, Chl	3100	300	10	SI030	縞状鉄	Qz, Chl, Al, Po, Py	1400	45	31
SI008	粘板岩	Qz, Chl, Se, Al, Po	390	900	0.43	SI031	塊状鉄	Po, Cp, Chl, Se, Qz	2100	110	19
SI010	縞状鉄	Qz, Chl, Se, Al, Po	900	200	4.5	SI032	輝緑岩	Al, Qz, Chl, Po, Cal, Am	1000	6000	0.17
SI011	粘板岩	Chl, Qz, Se, Al, Po	390	400	0.98	SI033	輝緑岩	Al, Qz, Chl, Po, Cal, Am	2300	700	3.3
SI012	輝緑岩(縞状鉄?)	Qz, Chl, Cp, Al, Po	1350	70	19	SI034	塊状鉄	Py, Cp, Po, Chl, Qz	900	100	9.0
SI013	輝緑岩	Al, Chl, Am, Qz, Po, Cal	1000	4000	0.25	SI035	粘板岩	Qz, Se, Chl, Al, Po	110	360	0.31
SI014	輝緑岩	Am, Al, Chl, Py, Po	650	2700	0.24	SI036	縞状鉄	Qz, Chl, Cp, Po	1600	200	8.0
SI016	縞状鉄	Qz, Chl, Po, Se	400	60	6.7	SI037	縞状鉄	Qz, Chl, Po	700	60	12
SI017	塊状鉄	Qz, Chl, Al, Cp, Po, Se	2300	40	58	SI038	粘板岩	Al, Qz, Chl, Po	360	1400	0.26
SI018	粘板岩	Qz, Se, Po, Chl, Al	280	120	2.3	SI039	素硫化鉄	Cp, Py, Po, Chl, Qz	1700	15	113
SI019	粘板岩	Chl, Qz, Al, Po	320	600	0.53	SI041	素硫化鉄	Py, Qz, Cp, Po	1300	<10	130<
SI020	輝緑岩	Chl, Am, Al, Po	650	390	1.7	SI042	縞状鉄	Qz, Chl, Py, Po, Cp	1900	60	32
SI021	縞状鉄	Qz, Chl, Po, Al, Cp, Se	400	80	5.0	SI043	塊状鉄	Po, Py, Cp, Chl, Qz, Al	900	70	13
SI022	塊状鉄	Py, Qz, Po	1100	100	11	SI044	縞状鉄	Py, Cp, Po, Qz	1300	30	43
SI023	縞状鉄	Chl, Qz, Po, Cp, Se, Al	1200	50	24	SI045	縞状鉄	Qz, Chl, Cp, Py, Po	1400	120	12
SI024	塊状鉄	Po, Qz, Chl, Py, Cp	1900	50	38	SI047	輝緑岩	Al, Am, Chl, Po	500	2000	0.25

Po:Pyrrhotite Cp:Chalcopyrite Py:Pyrite Mg:Magnetite Qz:Quartz Chl:Chlorite
Se:Sericite Al:Albite Am:Amphibole Cal:Calcite

〔注〕 上表の粘板岩の多くは鉱山では千万岩として分類されている。

と千枚岩および鉍染鉍と縞状鉍とを区別しているが、それらの識別は困難なことが多いので、本章では粘板岩、千枚岩を一括して粘板岩とし、また鉍染鉍、縞状鉍を一括して縞状鉍として記載した。

第3節 試 料

磁硫鉄鉍は最も普遍的な鉍物で、その含有量に差はあるが、いずれの試料にも含まれている。試料中の磁硫鉄鉍はその産状から、(i)緻密塊状鉍に含まれているもの(図6-2B, 図6-3

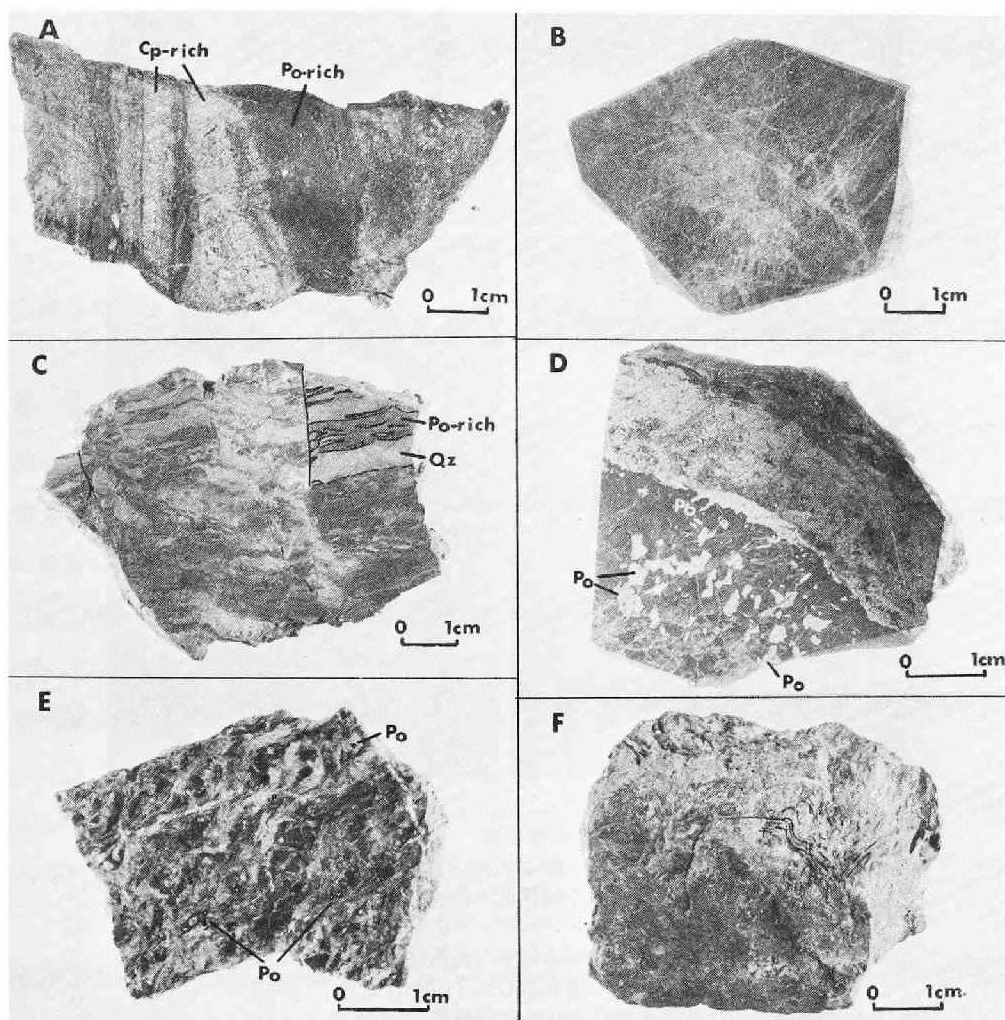


図6-2 鉍石および母岩の写真

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| A : 粘板岩中の小さなレンズ状塊状鉍(S1005) | B : 塊状鉍(S1034) |
| C : 縞状鉍(S1016) | D : 鉍染状鉍と縞状鉍(S1030) |
| E : 磁硫鉄鉍の鉍染する輝緑岩(S1013) | F : 磁硫鉄鉍の鉍染する粘板岩 (S1026) |

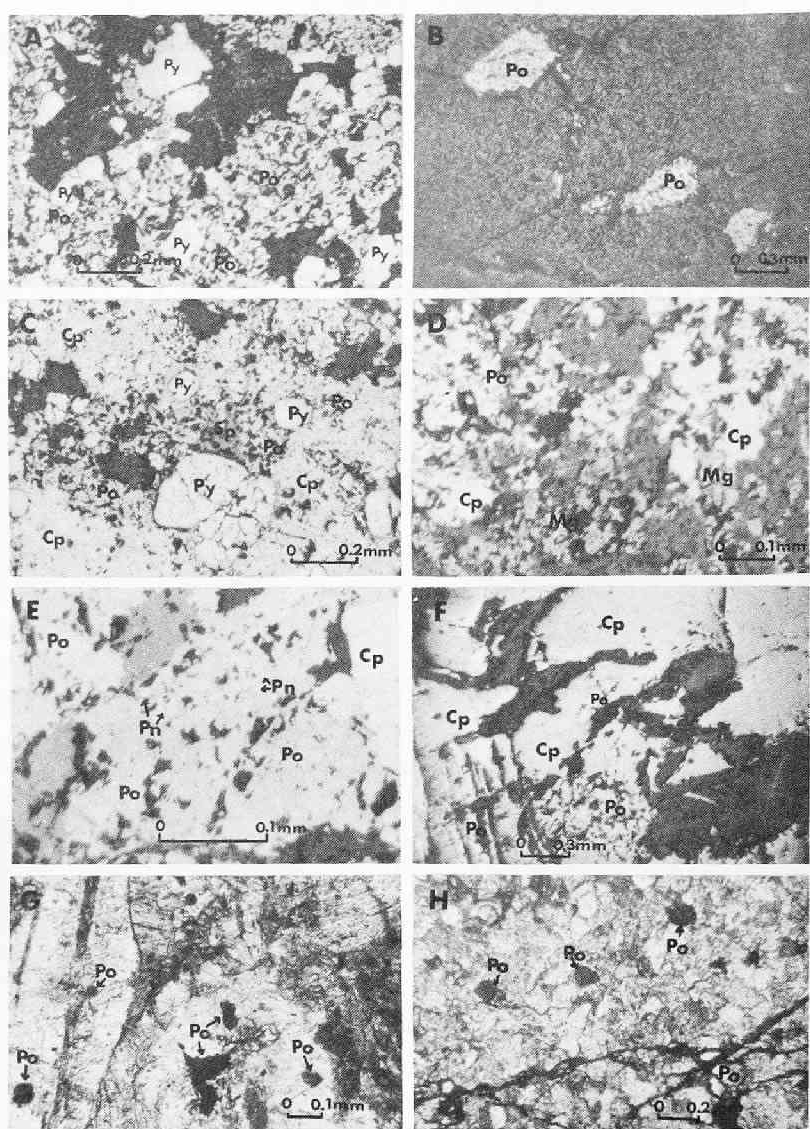


図 6-3 鉱石および母岩の顕微鏡写真

A : 縞状鉱(S1030) B : 鉱染状鉱(S1030)

C : 塊状鉱(S1007) D : 縞状鉱 (磁鉄鉱がみられる) (S1001)

E : 硫化鉱 (コバルトペントランド鉱がみられる) (S1039)

F : 縞状鉱 (野外調査では輝緑岩中の弱鉱化帯としていたが磁硫鉄鉱のNi, Coは縞状鉱の値を示した) (S1012)

G : 輝緑岩中に鉱染状に含まれる磁硫鉄鉱

H : 粘板岩中に鉱染状に含まれる磁硫鉄鉱

Po : 磁硫鉄鉱 Cp : 黄銅鉱 Py : 黄鉄鉱

Mg : 磁鉄鉱 Pn : コバルトペントランド鉱

(A ~ F : 反射顕微鏡, G, H : 透過顕微鏡)

C), (ii) 硫化鉱に含まれているもの, (iii) 縞状鉱に含まれているもの(図 6-2C, D, 図 6-3A, D), (iv) 母岩を鉱染しているもの(図 6-2E, F, 図 6-3B, G, H), (v) 母岩中にレンズ状に入っている塊状鉱に含まれるもの(図 6-2A)に分けられる。鏡下では、磁硫鉄鉱は一般に粒状またはパッチ状の不規則な集合体として産し、鞠子(1966)、三宅(1965b)が記載しているように、黄銅鉱および閃亜鉛鉱と共存していることが多い。また輝緑岩や粘板岩中における磁硫鉄鉱の産状は、石英や緑泥石中に径 0.01 ~ 0.1 mm の大きさで散点状をなしている場合が多い。一方、黄鉄鉱、黄銅鉱については母岩にはほとんど含まれず、素硫化鉱と緻密塊状鉱に多く産出がみられる。黄鉄鉱および黄銅鉱を含むいくつかの試料については比較検討のために黄鉄鉱、黄銅鉱も磁硫鉄鉱と同時に分離し、発光分光分析および原子吸光分光分析の供試試料とした。鉱物分離は第 II 章第 2 節で述べたように、磁力選別法、水ひ管法、重液法、選択的溶脱法などを繰り返し使用した。なかでも磁硫鉄鉱の選別には磁力選別法が、黄鉄鉱の選別には選択的溶脱法が、黄銅鉱の選別には磁力選別法および重液法が、それぞれ有効であった。選別精度は X 線粉末回折によって確かめ、目的鉱物以外の回折線が認められない状態で分離を終了した。

第 4 節 発光分光分析法による定性分析

磁硫鉄鉱は、鉱床のみならず母岩中に広い範囲にわたって産出し、またいずれの採取試料中にも含まれているので、磁硫鉄鉱について、まず発光分光分析法により定性分析し、含有微量元素の種類およびその相対量を求めた。検出された元素数は 20 におよび、そのうちで Ag, Al, Ca, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb の 9 元素は全試料から、As, Ba, Bi, Cd, Cr, Ga, Ge, Zn, Sb, Sn, Ti などの元素は一部の試料から検出された。スペクトル線の黒度を目測により判定し、各元素の相対含有量を、-: 検出されなかったもの、±: 非常に弱い認められる。+, ++, +++: + の記号の多いほど存在量が多い、の 5 段階に分けて示した。その結果、いくつかの元素では試料の産状によって、それらの相対量に明らかな相異が認められた。そこで新鉱体の L10N2, 17 号鉱体の S 17 目抜坑道を模式化して横軸に示し、縦軸に微量元素の相対量を取り、図示した(図 6-4)。図 6-4 から次のようないくつかの傾向が認められる。(i) 磁硫鉄鉱中の Ni, Mn, Cr は、鉱体中のものには少なく、母岩中のものに多い。(ii) 磁硫鉄鉱中の Bi, Cd は母岩中のものには少なく、鉱体中のものに多い。(iii) 磁硫鉄鉱中の Co は、輝緑岩および鉱体中のものに比べて、粘板岩中のものには一般に少ない。(iv) 磁硫鉄鉱中の Ti, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag は、各試料ともその含有量にばらつきが大きいあるいは差が少ないためにはっきりした傾向は認められない。なお発光分光分析の測定条件は第 II 章第 4 節に記し

たとおりである。

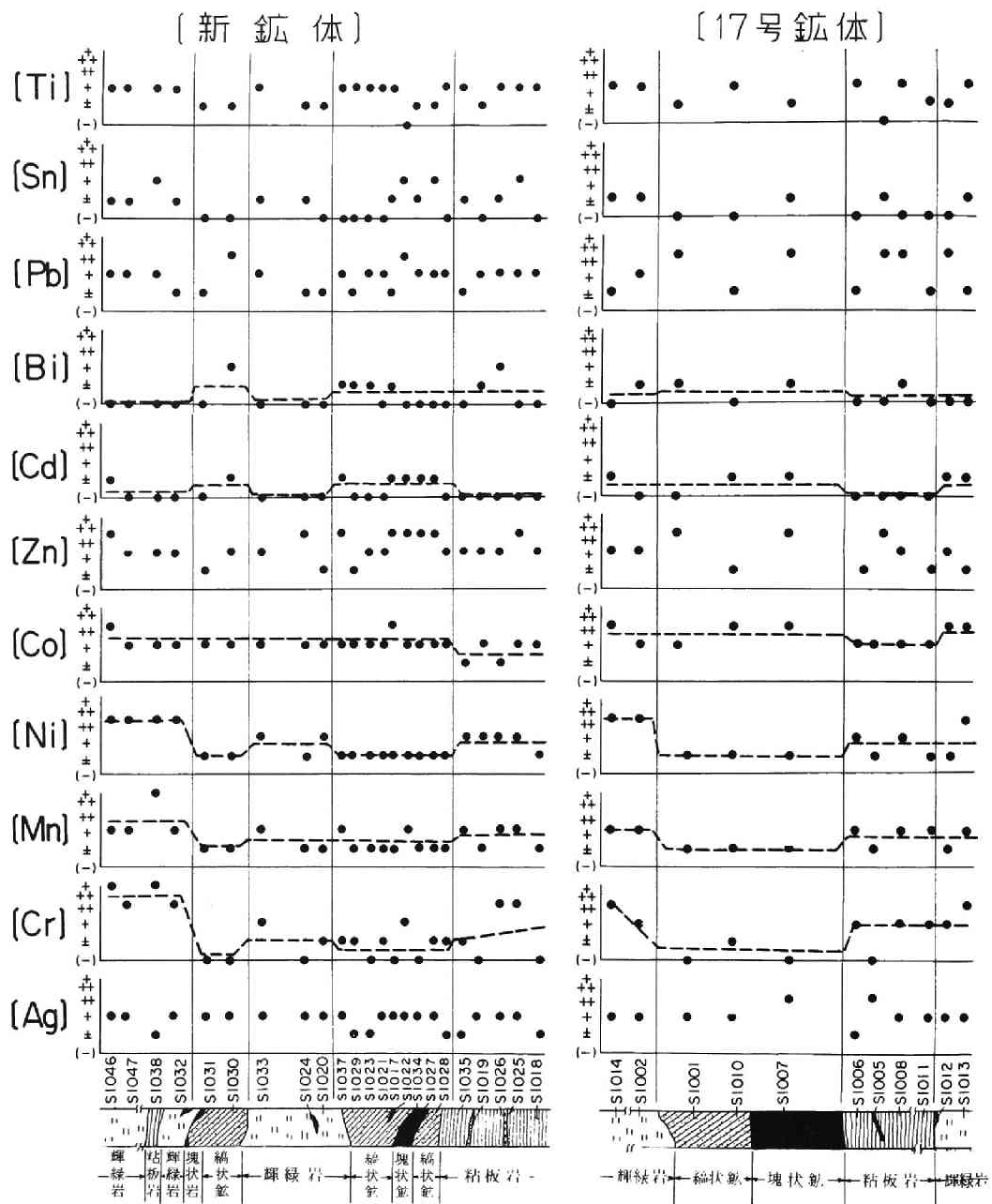


図 6-4 磁硫鉄鉱の産出個所と微量成分との関係

第5節 Co, Ni の定量分析

定性分析の結果に加えて、磁硫鉄鉱の主成分元素であるFeへの化学的類似性(イオン半径、原子価など)を考慮して、Co, Niの2元素について原子吸光分光分析法により定量分析をおこなった。分析は、第Ⅲ章で述べた条件にしたがっておこなった。供試試料は磁硫鉄鉱40試料、黄鉄鉱9試料、黄銅鉱8試料で、分析結果およびCo/Niの値は表6-1、表6-2、表6-3に示すとおりである。磁硫鉄鉱中のCoは110ppm~3,100ppmの範囲にあり、同様、Niは<10~6,000ppmの範囲にあり、Niの含有量の範囲はCoのそれに比べると著しく幅がひろいことが認められる。またこの傾向はCo/Niの比の値をとるとさらに著しくなる。一方黄鉄鉱ではCo

表6-2 下川鉱山産黄鉄鉱中のNiおよびCoの分析結果

試料番号	Co ppm	Ni ppm	Co/Ni
S1003	1200	25	48
S1005	850	15	57
S1007	2100	15	140
S1022	270	15	18
S1027	700	15	47
S1034	550	(<15)	(37<)
S1039	6000	(<15)	(400<)
S1041	600	(<15)	(40<)
S1044	850	(<15)	(57<)
平均	1450		

表6-3 下川鉱山産黄銅鉱中のNiおよびCoの分析結果

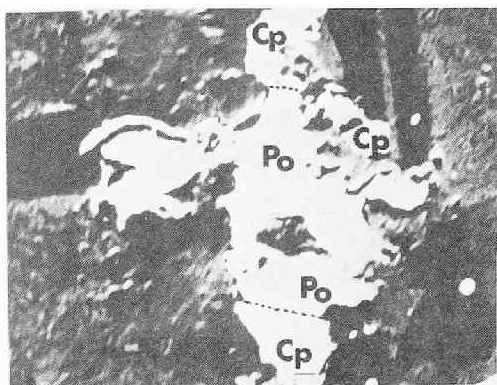
試料番号	Co	Ni
S1003	450	< 5
S1005	165	< 5
S1007	600	< 5
S1027	140	< 5
S1034	645	< 5
S1039	100	< 5
S1041	645	< 5
S1044	690	< 5
平均	430	< 5

の含有量は550~6,000ppmで、磁硫鉄鉱試料のCoの含有量に比べて試料別による含有量の差は大きい。また黄鉄鉱中のNi含有量は少なく、25ppm以下であった。黄銅鉱ではCo, Niとも他の二つの鉱物に比べて非常に少なく、Coでは100~690ppm, Niではいずれの試料も<5ppmであった。

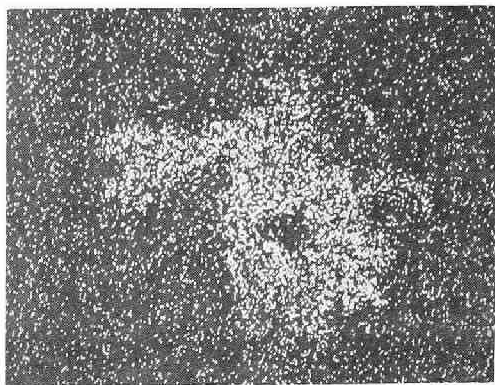
第6節 EPMAによる観察

前節でのべたように、鉱石鉱物中のNi, Coの含有量の範囲は著しく幅ひろいことが明らかになった。そこで輝緑岩中の磁硫鉄鉱(S1014)、鉱石中の黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱(S1024)、粘板岩中の磁硫鉄鉱(S1038)について、EPMAによりNi, Coの分布状態をさらに追跡

(A) 輝緑岩中の磁硫鉄鉱 (S1014)



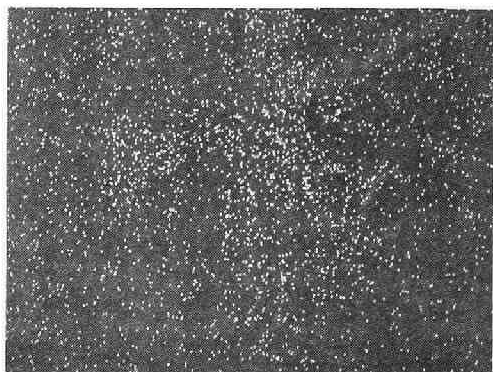
反射電子線 EBS 像



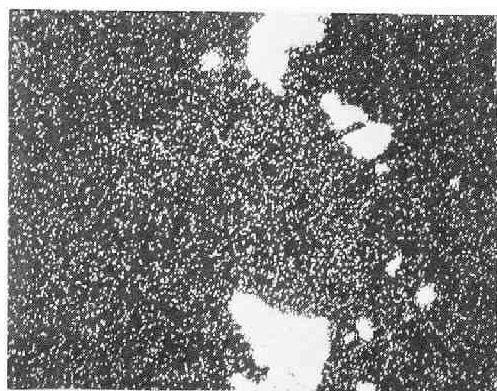
NiK $_{\alpha}$ 特性X線像



FeK $_{\alpha}$ 特性X線像

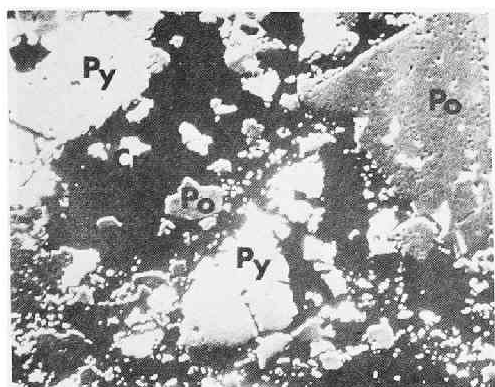


CoK $_{\alpha}$ 特性X線像

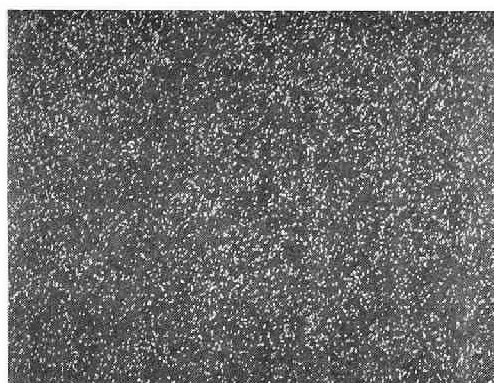


CuK $_{\alpha}$ 特性X線像

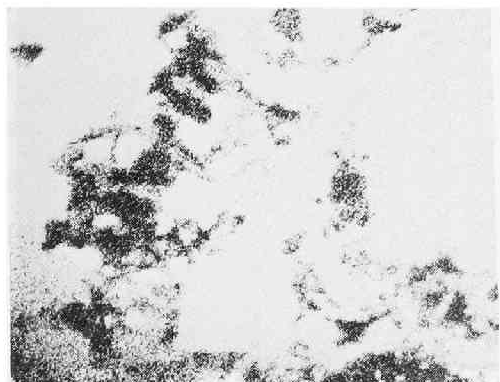
(B) 鉾石中の磁硫鉄鉾 (S1024)



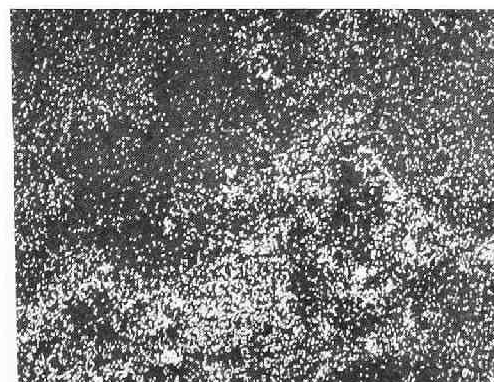
反射電子線EBS像



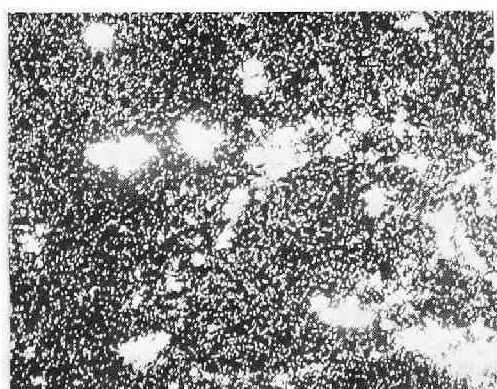
NiK $_{\alpha}$ 特性X線像



FeK $_{\alpha}$ 特性X線像

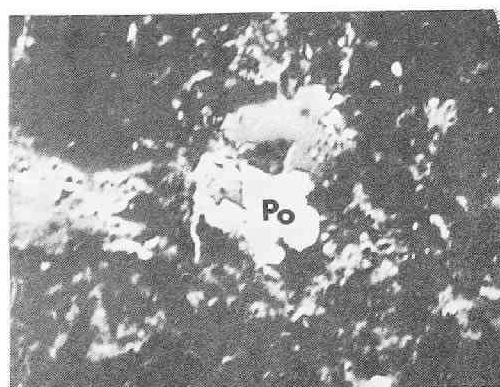


CoK $_{\alpha}$ 特性X線像

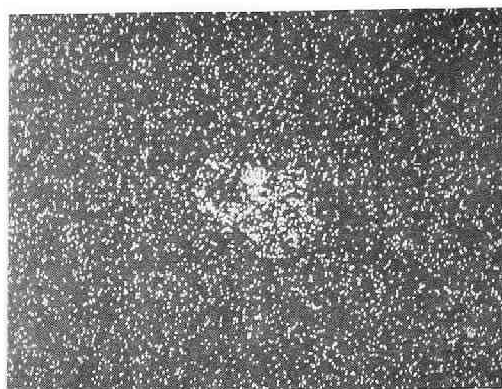


CuK $_{\alpha}$ 特性X線像

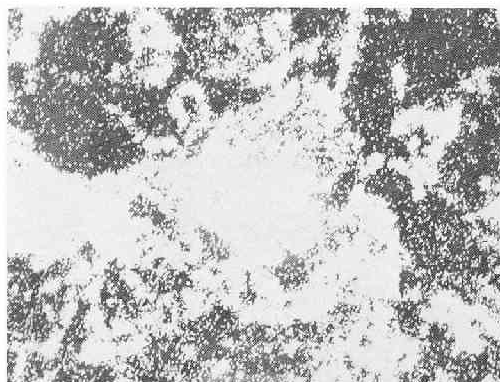
(C) 粘板岩中の磁硫鉄鉱 (S1038)



反射電子線EBS像



NiK α 特性X線像



FeK α 特性X線像



CoK α 特性X線像

図6-5 磁硫鉄鉱を含む輝緑岩、鉱石および粘板岩のX線像
(長辺の長さ0.28mm, Po:磁硫鉄鉱, Py:黄鉄鉱, Cp:黄銅鉱)

した。結果は図6-5に示す通りで、各試料について反射電子線EBS像、およびFeK α 、NiK α 、CoK α 、CuK α (一部の試料のみ)の特性X線像を求めた。母岩の試料S1014およびS1038では、磁硫鉄鉱中にNiが濃集しており、Coも少量ながら検出されている。鉱石試料S1024では、いずれの鉱物においてもNiは検出限界以下で、Coは黄鉄鉱、磁硫鉄鉱中に認められ、原子吸光分光分析の結果ともよい一致を示している。また黄鉄鉱中のCoの含有量は不規則な分布を示し、粒子によりCoの含有量に差があるのが認められる。

第7節 考 察

下川鉍山の新鉍体および17号鉍体など下10番レベルから採取した試料の分析結果をもとにして、(i)磁硫鉄鉍の産出個所とNi, Coの含有量の変化, (ii)鉍液の性質, (iii)磁硫鉄鉍－黄鉄鉍－黄銅鉍へのCo, Niの分配の3点について考察をおこなった。

1) 磁硫鉄鉍の産出個所とCo, Niの含有量の変化

磁硫鉄鉍中のCo含有量は粘板岩からのものには少なく、同様Ni含有量は鉍体からのものには少ないという傾向は定性分析でも認められたが、定量分析の結果、その傾向はさらにはっきりした。そこで図6-4と同様に、横軸に産出個所を示し、縦軸に磁硫鉄鉍中のCo, NiおよびCo/Niの値をとりプロットすると図6-6のようになる。図6-6から次のようなことがわかる。(i)輝緑岩および鉍体中の磁硫鉄鉍では、Coは1,000ppm前後であるが、粘板岩中の磁硫鉄鉍では400ppm以下に減少する。(ii)Ni含有量は輝緑岩中の磁硫鉄鉍では400～6,000ppmの範囲を示し、鉍体からのものは300ppm以下と少なく、粘板岩からのものになると再び高く400～3,000ppmの範囲となっている。(iii)輝緑岩および粘板岩中に産する小さなレンズ状塊状鉍(S1024, S1005, 図6-6では○×で示した)は、鉍石帯の塊状鉍と同じような挙動を示す。すなわちレンズ状塊状鉍からの磁硫鉄鉍では、輝緑岩や粘板岩に散点する磁硫鉄鉍に比べると、Co/Niの比の値が大きい。すなわち、レンズ状塊状鉍からのものは $Co \gg Ni$ であるのに対して輝緑岩や粘板岩中に散点するものは、 $Ni \gg Co$ である。(iv) i, iiの傾向に対して異常値(すなわち輝緑岩や粘板岩からの磁硫鉄鉍で $Co > Ni$ の値)を示す試料についてさらに検討すると、まず試料1012は野外調査で弱鉍化帯とされているもので、鏡下でも黄銅鉍が多くみられる(図6-3F)、したがって弱鉍化帯中の磁硫鉄鉍のNi, Coの値も鉍体からのものと同じような値を示している。次に、もう一つの異常値を示す試料S1018は粘板岩中の磁硫鉄鉍で、他の粘板岩からの磁硫鉄鉍試料と比べてCoの含有量は変らないが、Niの値が小さいためにCo/Niの比の値が大きくなっている。この試料を採取した個所を調べると、肉眼的にも強い珪化、緑泥石化などを受けているので何らかの形で鉍化作用が強かったのではないかと推察される。以上、L10N2およびS17目抜坑道について検討したが、さらに下10番レベル全体について、鉍体から遠く離れた輝緑岩中の磁硫鉄鉍、鉍体近くの輝緑岩中の磁硫鉄鉍、縞状鉍中のもの、素硫化鉍中のもの、塊状鉍中のもの、粘板岩中のものに区分し、まとめると図6-7のようなグラフが得られ、平均値を示すと表6-4の通りである。

2) 鉍液の性質について

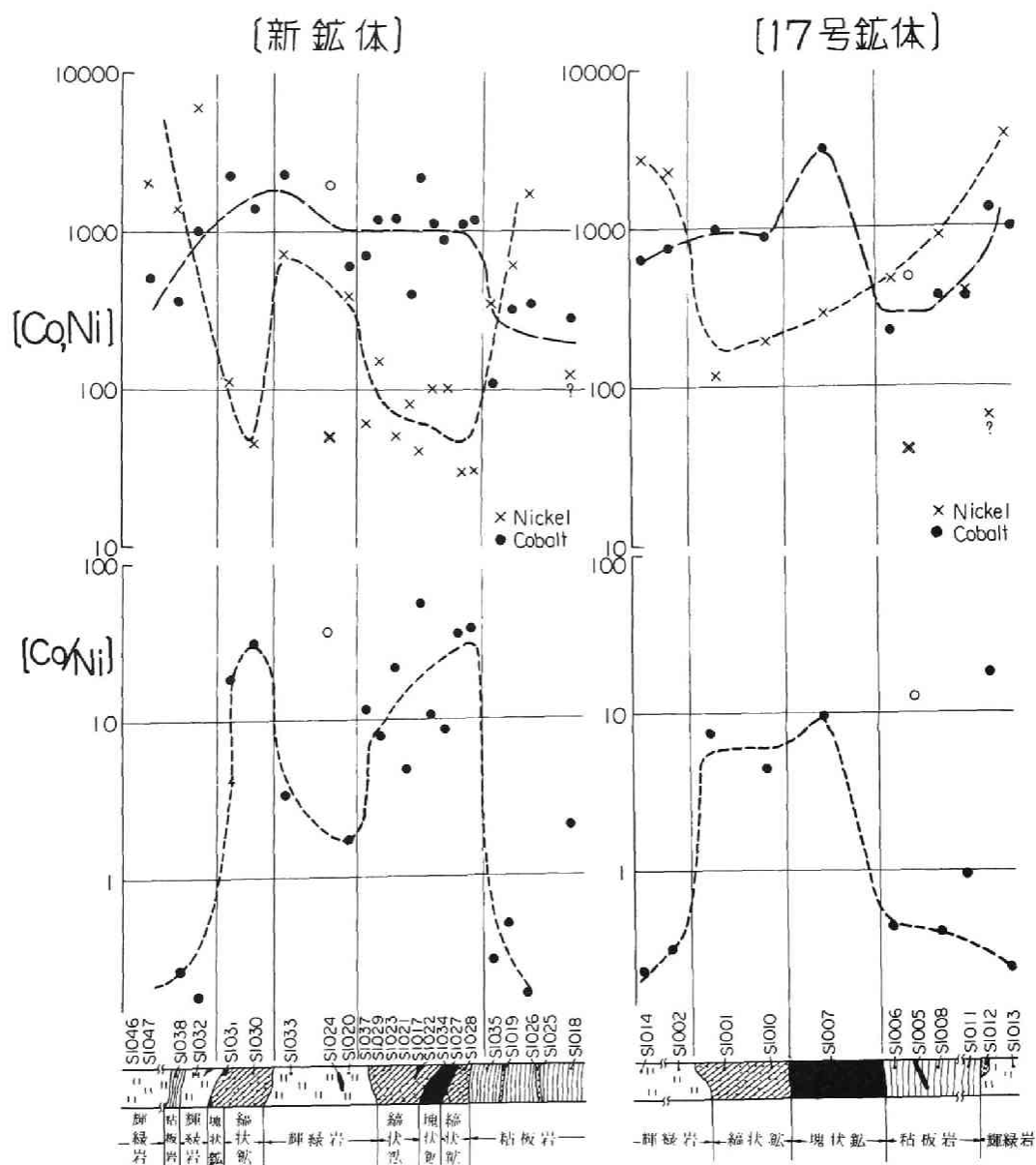


図 6-6 磁硫鉄鉱の産出個所と Ni, Co の含有量および Co/Ni との関係

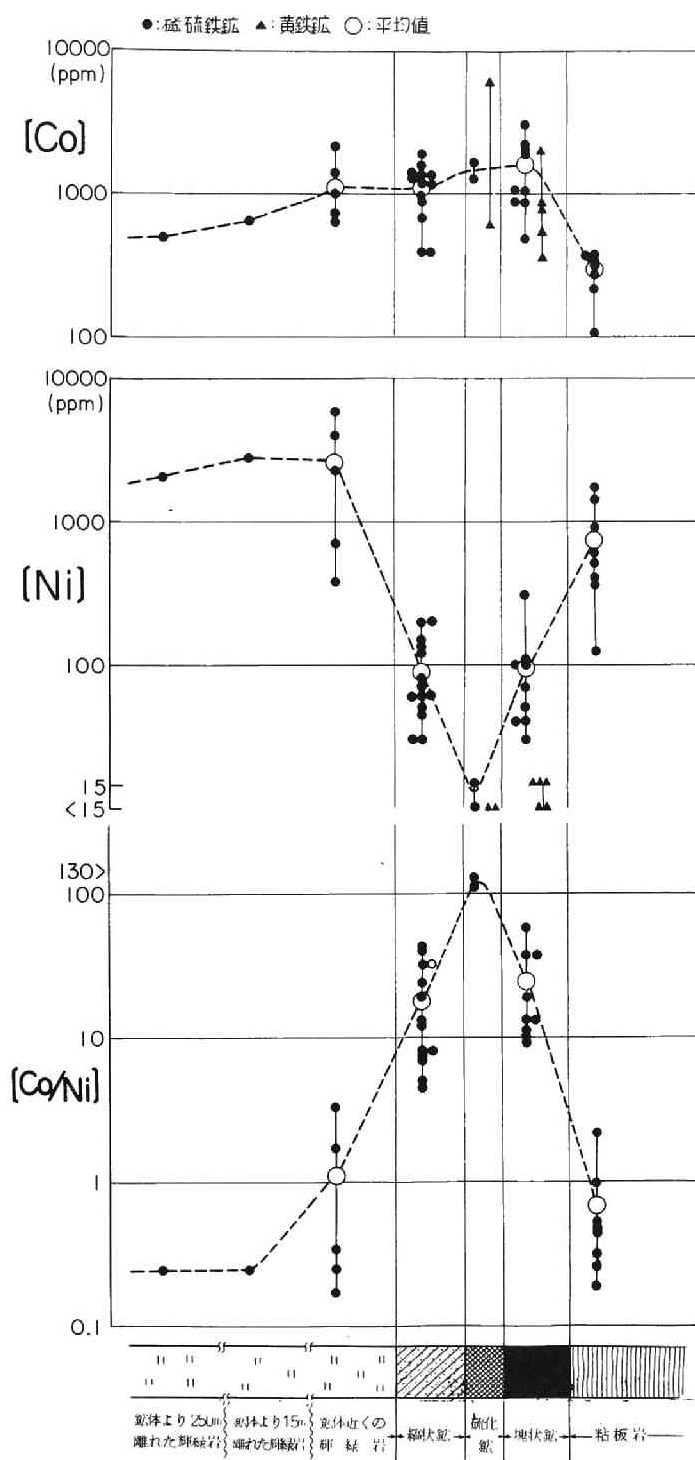


図 6-7 岩石および鉱石による磁硫鉄鉱中の Ni, Co, Ni/Co の分布

磁硫鉄鉱の発光分光分析による定性分析結果および原子吸光分光分析によるNi, Coの定量分析結果を考えあわせると、鉱体では相対的にCo, Cd, Biなどに富んだ液から、母岩ではNi, Cr, Mnなどに富んだ液から磁硫鉄鉱がそれぞれ生成したものと推察される。なおこの場合Ni, Cr, Mnの元素の供給の多くは母岩からの浸出によるのではないと思われる。

表 6-4 母岩および鉱石からの磁硫鉄鉱中のCo, Niの分析結果(平均値)

岩石および鉱石の種類	個数	Co (ppm)	Ni (ppm)	Co/Ni
輝緑岩 (鉱体より15mm以上離れたもの)	2	570	2300	0.24
輝緑岩 (鉱体近くのもの)	5	1140	2700	1.2
粘板岩	8	300	750	0.68
絹状鉱	14	1140	91	18
塊状鉱	9	1540	93	23
素硫化鉱	2	1500	13	122

3) 磁硫鉄鉱-黄鉄鉱-黄銅鉱へのCo, Niの分配について

下川鉱山では、Coを含む鉱物としてコバルトペントランド鉱、コバルトマッキナウ鉱などが報告(中村ら, 1967, 水田, 1973)されており、供試試料中にもコバルトペントランド鉱と思われる鉱物が鏡下で観察される(図6-3E, 図7-4)。本実験のような操作で検出された磁硫鉄鉱、黄鉄鉱および黄銅鉱中のNi, Coがどのような形で入っているか詳細はさらに検討する必要があるが、筆者による分析結果からのみ推察すると、表6-5のようになる(検出限界以下で求められないものは除いた)。Coの含有量では、磁硫鉄鉱・黄鉄鉱>黄銅鉱で、Niの含有量では、磁硫鉄鉱>黄鉄鉱>黄銅鉱の順に少なくなっている。すなわちCoの K_{Co}^{Po-Py} は0.3~3.9(平均値1.7)とバラツキは大きく。平均値では黄鉄鉱より磁硫鉄鉱にやや多いが、黄鉄鉱中には非常に高い値を示すもの(S1039)があるのではっきりしない。

表 6-5 下川鉱山産黄鉄鉱中のNi, Coの分析結果および磁硫鉄鉱-黄鉄鉱へのCo, Niの分配係数

試料番号	Co	Ni	Co/Ni	K_{Co}^{Po-Py}	K_{Ni}^{Po-Py}
S1003	1200 ^{ppm}	25 ^{ppm}	48		
S1005	850	15	57	0.59	3.3
S1007	2100	15	140	1.5	2.0
S1022	270	15	18	3.9	6.7
S1027	700	15	47	1.6	2
S1034	550	(<15)	(37<)	1.6	
S1039	6000	(<15)	(400<)	0.3	
S1041	600	(<15)	(40<)	2.2	
S1044	850	(<15)	(57<)	1.5	

黄銅鉱中にはCoは少ない。Niでは、黄鉄鉱、黄銅鉱中の含有量は検出限界以下の試料が多くははっきりしないが、 K_{Ni}^{Po-Py} は4試料について2~20(平均値8)となっており、磁硫鉄鉱に多く含まれている。

第8節 地化学探査への応用

地化学探査では、いうまでもなく鉱床およびその周辺の微量元素の分布を組織的に追求し、鉱床の存在を推定することを目的としている。下川鉱山では磁硫鉄鉱は、母岩および鉱床の広い範囲にわたって分布し、かつ前述したように磁硫鉄鉱中のNi, Coの含有量およびCo/Niの比の値が鉱床と母岩の間では大きく異なる。このことは地化学探査に十分応用できると考えられる。

参 考 文 献

- 池田周作・窪田康宏・永松武彦(1971): 下川鉱山の探査について。鉱山地質, 21, 104~118.
- 池田周作・窪田康宏・永松武彦(1972): 下川鉱床下部におけるいくつかの新事実。鉱山地質, 22, 150~165.
- 鞠子正(1966): 下川・別子両鉱床における磁硫鉄鉱の産状と化学組成。早稲田大学教育学部学術研究, 15号, 89~99.
- 水田敏夫(1973): 北海道下川鉱山の硫化鉱物。鉱床生成温度の研究に関するシンポジウム予稿集, 10~17.
- 三宅輝海(1965a): 下川鉱山における輝緑岩類の産状。鉱山地質, 15, 1~11.
- 三宅輝海(1965b): 下川鉱床の鉱石組織。鉱山地質, 15, 120~129.
- 中村忠晴・鞠子正(1967): 下川鉱山産コバルト鉱物について。早稲田大学教育学部学術研究, 16号, 39~48.
- 西山孝・港種雄(1971): 硫化鉱物中の微量成分(I)。鉱山地質, 21, 418~433.
- 西山孝・港種雄(1973): 原子吸光分光分析による硫化鉱物中の微量元素の定量について。日鉱誌, 89, 633~637.

第Ⅶ章 下川鉍山産鉍石におけるコバルトの 賦存状態とその回収について

第1節 緒 言

前章において、下川鉍山の鉄硫化鉍物中の微量成分、とくにNi, Coの分布状について地球化学的な観点から検討した。一方、下川鉍山の浮選硫化精鉍をみると、およそ0.2%のコバルトが含まれている。しかし、この程度の含有量ではコバルトの鉍石として利用できないために、コバルトの濃集は経済的な面で大きな問題となっている。そこでこのコバルトの有効利用のための基礎的資料として、同鉍山における鉍石の産状やそれらの物理的性質とCo含有量との関係などについて検討を試みた。研究対象とした試料は、同鉍山の17号鉍体、新鉍体および北部鉍体（いずれも下10番レベル）からの鉍石ならびに硫化精鉍である。

第2節 鉍体および鉍種とCo含有量との関係

下川鉍川の地質鉍床については、すでに述べたように、鉍床は輝緑岩と粘板岩の境界付近および輝緑岩中に雁行状に胚胎したいくつかの鉍体の集合からなっており、北部鉍体、新鉍体、17号鉍体などの単位鉍体に区分されている。鉍石パルクの分析値からみたこれらの各鉍体におけるCo品位の違いは図7-1に示す。図7-1は27個の鉍石試料の分析値をそれぞれ塊状鉍と縞

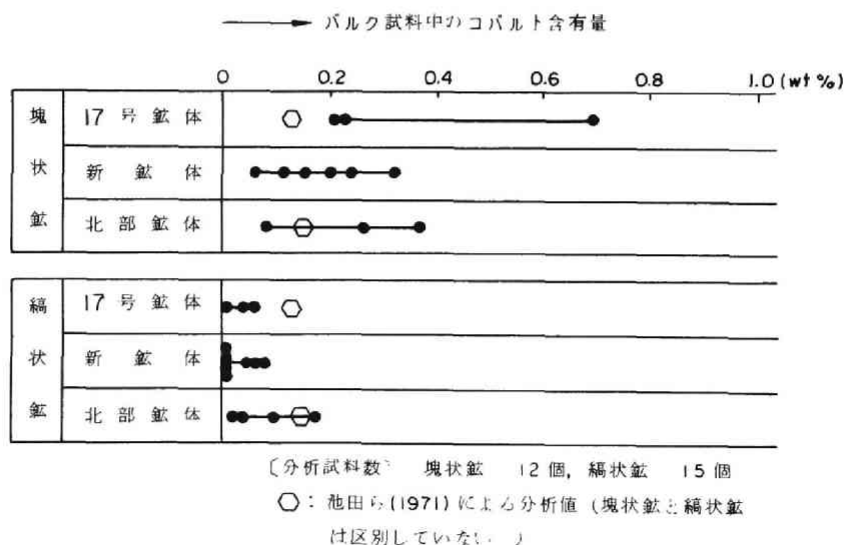


図7-1 鉍体および鉍種とCo品位との関係

状鉱とに分け、さらに鉱体別に示したものである。まず鉱体別にみると、17号鉱体の塊状鉱からの試料にとくにCo含有量の高いものが認められ、一方、鉱種別にみると、いずれの鉱体においても縞状鉱よりも塊状鉱の方がCoの含有量が高い。なお分析は、第Ⅲ章で述べた条件にしたがって、原子吸光分析法により行なった。

第3節 各種鉱物とCo含有量との関係

3-1 黄鉄鉱、磁硫鉄鉱および黄銅鉱中のCo含有量

下川鉱山の鉱石鉱物の主体をなすものは黄鉄鉱、磁硫鉄鉱および黄銅鉱である。Coはこれらの鉱物中にも微量成分として僅かながら含まれている。そこで、これらの各鉱物中のCo含有量を明らかにするために、それぞれ鉱物分離して黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱中のCo含有量を測定した。分析結果は図7-2に示す通りである。黄鉄鉱中のCo含有量は0.03～1.0%の比較的広い範囲にあり、試料により分析値が大きく異なる。同様磁硫鉄鉱では0.04～0.31%の範囲を示

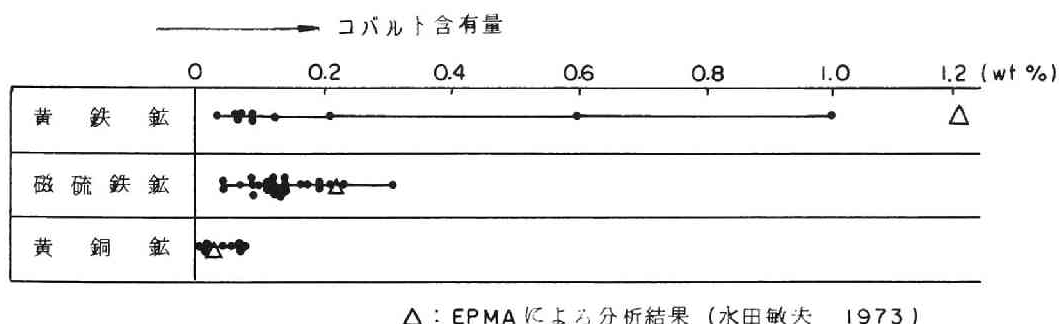


図7-2 下川鉱山産鉱石の主要構成鉱物とCo含有量との関係

す。また黄銅鉱では0.01～0.07%の範囲にあり、上記の2鉱物に比較してCo含有量はかなり少ない。また水田(1973)により行なわれたEPMAによる分析の結果では、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱および黄銅鉱中のCo含有量は、それぞれ1.2%、0.2%、0.04%となっている。水田による分析値は前記の原子吸光分光分析の結果に比較して、黄鉄鉱中のCo含有量が高い値を示しているが、これは供試々料がバルクにおいてもCo含有量の高い17号鉱体の塊状鉱から採取されたためと考えられる。

3-2 コバルト鉱物について

下川鉱山産のコバルト鉱物については、すでに加藤ら(1957)、中村ら(1967)、水田(1973)により報告されている。これらの鉱物中のCo含有量は表7-1に示す通りである。下川鉱山における主要なコバルト鉱物はコバルトペントランド鉱とコバルトマッキナウ鉱で、これらのコ

バルト鉱物は磁硫鉄鉱中や磁硫鉄鉱と黄銅鉱の境界付近に多く産出するといわれている。本研究の供試試料中にも、次ののべるようにコバルトペントランド鉱あるいはコバルトマッキナウ鉱と思われる鉱物が鏡下でいくつか認められるが、いずれも微粒子で量的には僅かである。

図 7-1 下川鉱山産コバルト鉱物中の Co 含有量

	Co 含 有 量
コバルトペントランド鉱	59.5* ¹ (wt%)
コバルトマッキナウ鉱	11.4* ² , 8.7* ¹
Shimokawa X	41.7* ²

*¹ 水田(1973)による分析値

*² 中村ら(1941)による分析値

3-3 EPMAによる観察

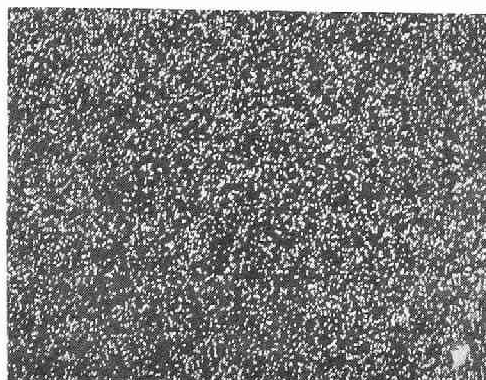
下川鉱山産鉱石試料のなかで、もっとも Co 含有量の多い試料 S1004 (Co 分析値 0.70%) と S1031 (Co 分析値 0.33%) について、EPMA により Co の賦存状態を検討した。結果は、図 7-3、図 7-4 に示す通りで、試料 S1004 では黄鉄鉱粒子のなかに Co を多量に含むものが存在し、Co を濃集した黄鉄鉱では累帯構造がみとめられる。また図 7-4 (試料 S1031) はとくにコバルト鉱物に注目し撮影したもので、このコバルト鉱物はコバルトペントランド鉱と考えられ、磁硫鉄鉱中に存在し、大きさは 0.02 mm 以下で、磁硫鉄鉱に比べると Ni の含有量も多い。

第 4 節 Co 含有量と磁性との関係

第 2 節および第 3 節において鉱体、鉱石種および鉱物種のちがいによる Co 含有量の相違について検討したが、その結果 Co を濃集 (経済的に回収するためには少なくとも 0.6% 以上であることを要する) するためには、(i) Co を多量に含む黄鉄鉱のみを取り出すこと、(ii) コバルト鉱物を濃縮することの 2 つの方法が考えられる。従来から普通に使用されている鉱物分離方法としては、磁力選鉱法、浮遊選鉱法、比重選鉱法などがあるが、ここでは、それらの選鉱法のうちの磁力選鉱法について検討する。供試試料として Co の多い 17 号鉱体の塊状鉱から 3 試料、硫化精鉱から 1 試料を選び、各試料をアイソダイナミックセパレーターにより選別し、これらについて Co 含有量を測定した結果と磁選機の電流との関係を図示すると図 7-5 (a)~(d) のようになる。試料 S1004 (図 7-5 (a)) では、Co の濃度が 0.6% 以上になるのは磁選機の電流が 1.0 A 以上の尾鉱で、全重量の 28% を占めている。また Co の濃度が 1% 以上になるのは磁選機の電流が 1.5 A 以上の尾鉱で、全重量の 19% にあたる。この電流が 1.5 A 以上の尾鉱は、X 線粉末回折分析の結果から判断して、ほとんどが黄鉄鉱からなっている。また図 7-5 (a) で 0.8 A のところに Co の濃集ピークがみられるが、これはおそらくコバルト鉱物によるものと推察される。しかし、この場合はコバルト品位が限界品位の 0.6% に達しない。試料 S1003 および S1007 (図 7-5 (b) および (c)) では、いずれの場合でも Co の濃集は 0.3% 以下で経済的



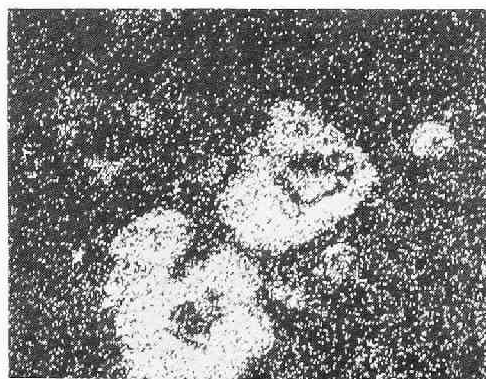
反射電子線 EBS 像



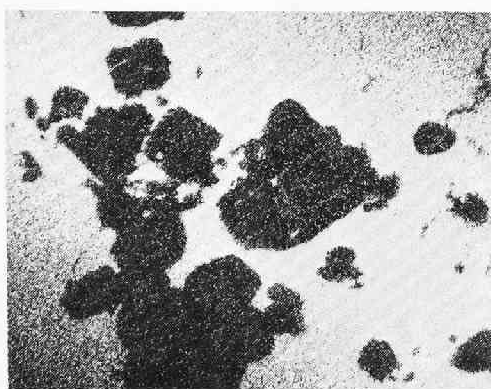
NiK $_{\alpha}$ 特性 X 線像



FeK $_{\alpha}$ 特性 X 線像



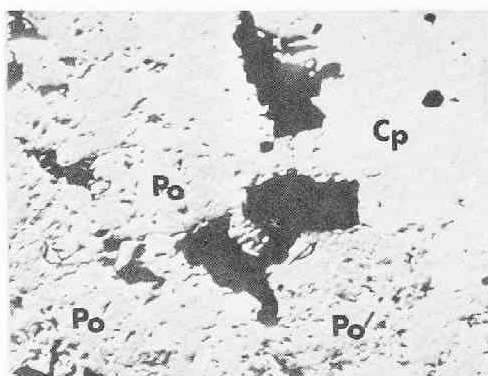
CoK $_{\alpha}$ 特性 X 線像



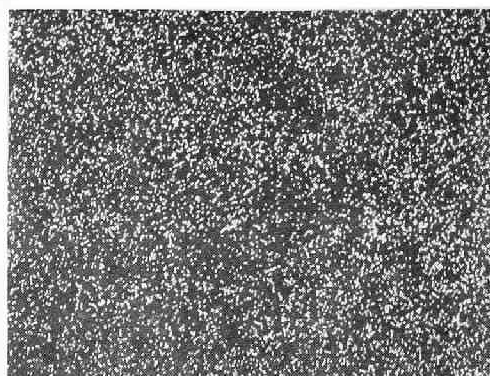
CuK $_{\alpha}$ 特性 X 線像

図 7-3 含コバルト黄鉄鉱を含む鉱石の X 線像 (試料 S1004)
(長辺の長さ 0.28 mm, Py : 黄鉄鉱, Cp : 黄銅鉱)

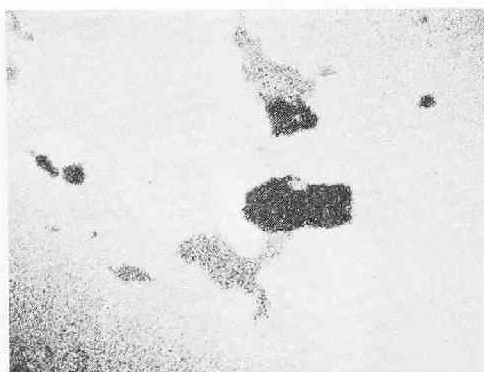
[A]



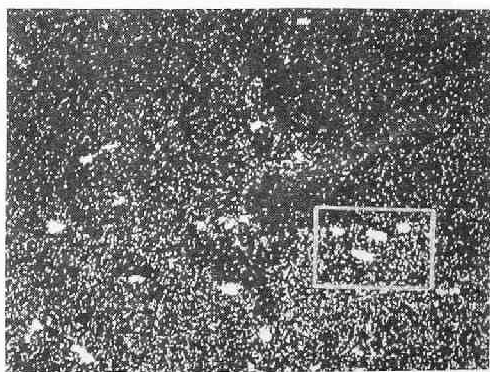
反射電子線EBS像



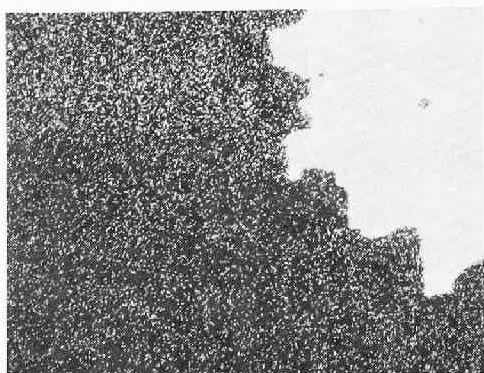
NiK α 特性X線像



FeK α 特性X線像

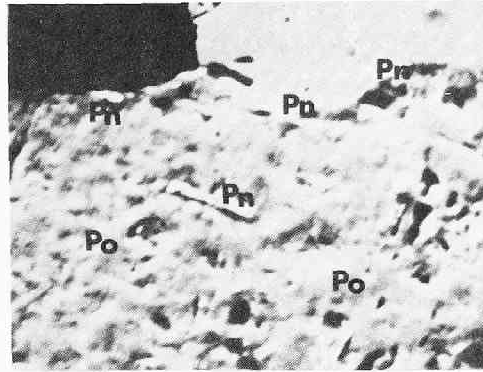


CoK α 特性X線像

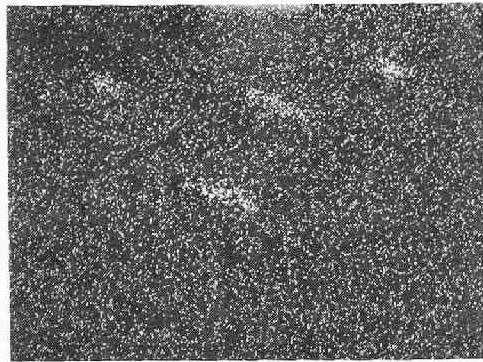


CuK α 特性X線像

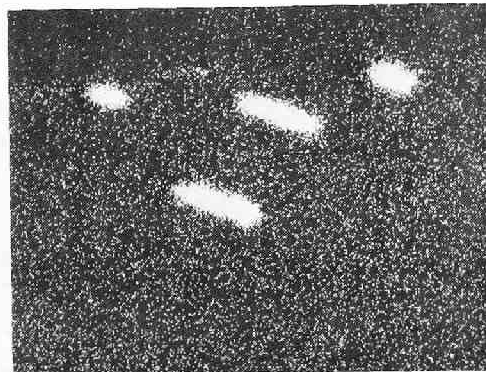
[B]



反射電子線EBS像

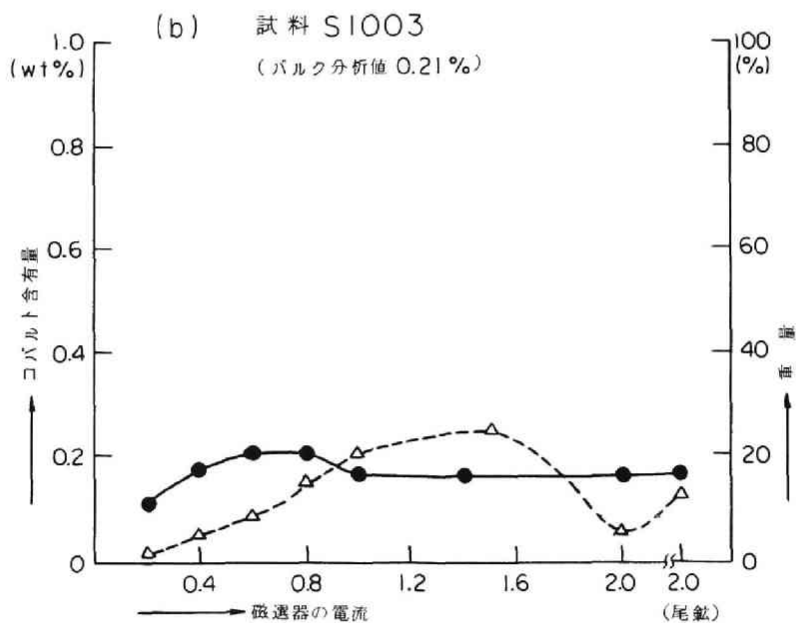
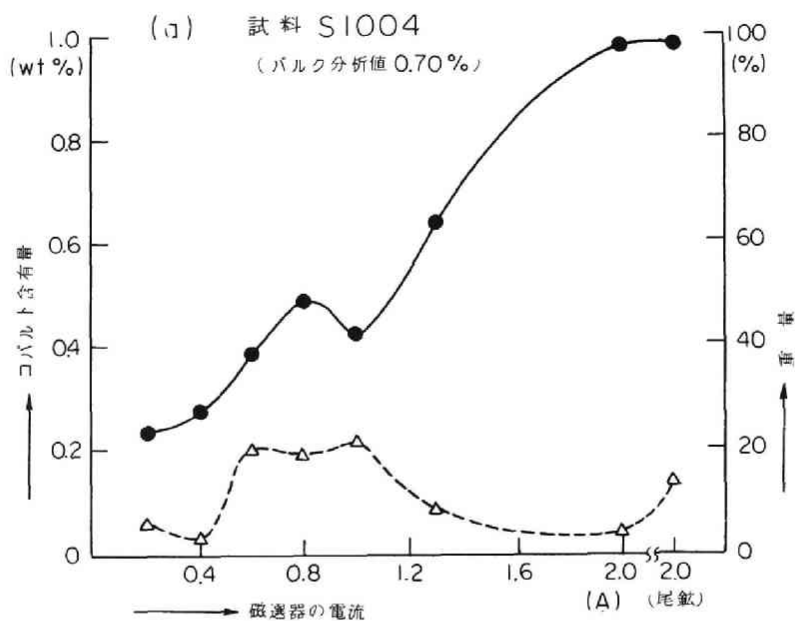


NiK α 特性X線像



CoK α 特性X線像

図7-4 磁硫鉄鉱中にみられるコバルトペントランド鉱のX線像
(試料1031)。B(長辺の長さ0.07mm)はA(長辺の長さ0.28mm)の一部を拡大したものである。
(Po:磁硫鉄鉱, Cp:黄銅鉱, Pn:コバルトペイントランド鉱)



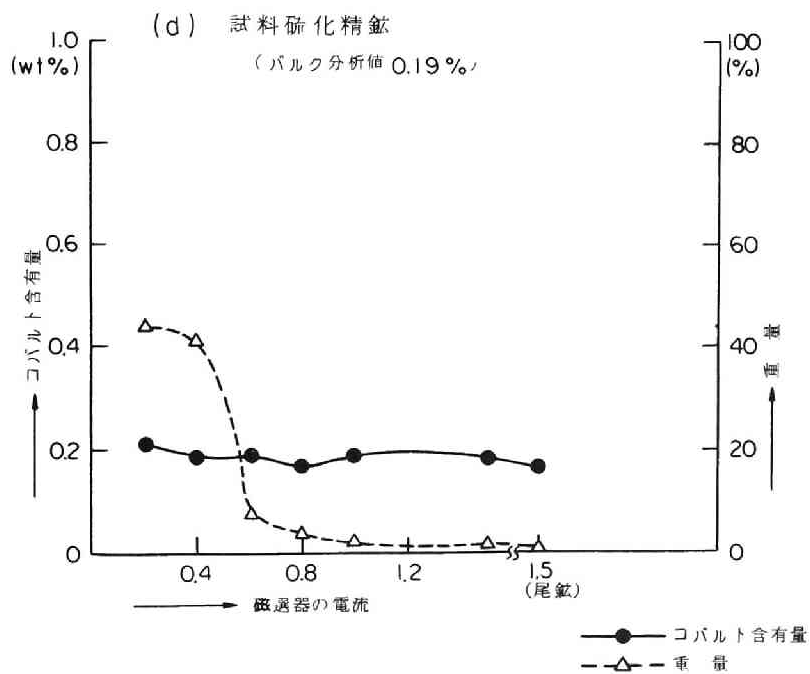
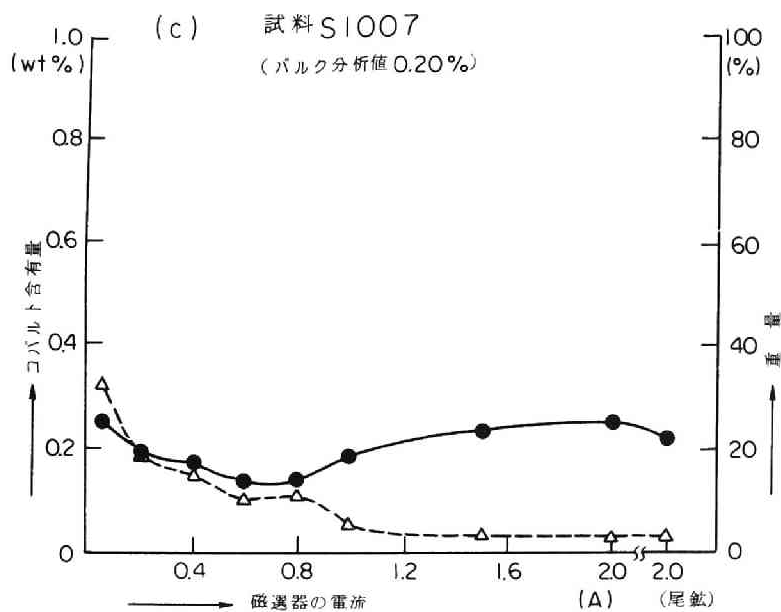


図 7-5 コバルト含有量と磁性との関係

に採算のとれる濃度（0.6%）には達しない。また硫化精鉱（図7-5(d)）の場合は、各種の鉱石あるいは鉱体から集められたためか、磁性によるCoの濃度の変化はほとんどみられない。

第5節 結 言

以上から次のような結論が導かれる。下川鉱山では、Coは磁硫鉄鉱、黄銅鉱などの主要鉱石鉱物中にそれぞれ少量ずつ含まれているため、経済的に有利にコバルトの全量を回収することは不可能である。しかし、Coを多量に含む黄鉄鉱については次のような方法によれば回収が可能と思われる。



わが国にはコバルト資源はほとんど皆無にちかく、この種のコバルトの回収はきわめて有意義であるが、実際にこの操作を企業的に行ないうるかどうかは、Coの含有量の高い黄鉄鉱が鉱体中にどの程度賦存するか、またCoの多い部分のみを選択的に採掘できるかどうかにかかっている。

なお、コバルト鉱物を濃集してCo品位を0.6%以上にするためには、コバルト鉱物の物理的・化学的性質をより一層明らかにする必要がある。

参 考 文 献

- 池田周作・窪田康宏・永松武彦（1971）：下川鉱山の探査について。鉱山地質，21，104～118.
- 池田周作・窪田康宏・永松武彦（1972）：下川鉱床下部におけるいくつかの新事実。鉱山地質，22，150～165.
- 加藤昭・佐藤憲隆（1957）：北海道下川鉱山産鉱石の反射顕微鏡的研究。鉱山地質，13，89.
- 三宅輝海（1965）：下川鉱山における輝緑岩類の産状。鉱山地質，15，1～11.
- 三宅輝海（1965）：下川鉱床の鉱石組織。鉱山地質，15，120～129.
- 水田敏夫（1973）：北海道下川鉱山の硫化鉱物。鉱床生成温度の研究に関するシンポジウム予稿集，10～17.
- 中村忠晴・鞠子正（1967）：下川鉱山産コバルト鉱物について。早稲田大学教育学部学術研究，16号，39～48.

- 西山孝・港種雄(1973)：原子吸光分光分析による硫化鉍物中の微量元素の定量に関する検討，日鉍誌，89，633～637.
- 西山孝・港種雄(1974)：下川鉍山産磁硫鉄鉍中の微量元素の分布と化学採鉍への応用，日鉍誌，90，225～230.

第Ⅷ章 硫黄同位体の研究による下川鉍床の 硫黄の起源と生成環境

第1節 緒 言

近年、硫黄同位体に関する研究は、硫化物鉍床の生成機構を明らかにする上で、重要な手がかりを与えている。本邦の硫化物鉍床についても、硫黄の同位体測定が数多く行なわれており、硫黄の起源や鉍液の物理化学的性質の推定に役立っている。そのなかで、Kajiwara (1971), Rye and Ohmoto (1974) は、黒鉍鉍床について研究を行ない、生成温度、PH、酸化状態の変化について詳しく論じている。そこで、黒鉍型鉍床と同様、海底噴気堆積鉍床と考えられるキースラーガー型鉍床について硫黄同位体の研究を行なった。すでに、キースラーガー型鉍床の代表的な鉍石および精鉍についての同位体比は報告されているが (Tatsumi, 1965; Kajiwara and Date, 1971 など)、筆者は、下川鉍山の鉍体および母岩に広く産出する磁硫鉄鉍の同位体比を測定し、詳細な検討を試みた。その結果、従来の研究結果とは異なり、 $\delta^{34}\text{S}$ の値は-4.2 から+14.3 ‰まで変化し、18.5 ‰の広い範囲にわたって分布することが明らかになった。またその原因としては、還元硫黄バクテリアの影響が大きいと考えらる。

第2節 試料と分析方法

(1) 試料

硫黄同位体の研究対象として、下川鉍床を選び、第Ⅶ章および第Ⅷ章で微量元素の検討を行なった試料のなかから、31個の磁硫鉄鉍を選別し、供試試料とした。試料採取位置は図8-1に示した通りで、試料の産状および主要構成鉍物、磁硫鉄鉍の選別法などは、第Ⅶ章第3節に記載した通りである。

(2) 分析方法

試料の磁硫鉄鉍中の硫黄を、炭酸ガスを除去した空気中で、1200℃で燃焼させて、亜硫酸ガスに変える。次に水蒸気、空気など不純物を除いて亜硫酸ガスを精製した後に、Varian Mat CH-7 質量分析計によって、同位体比を測定した。標準試料にはCañon Diablo meteoriteに含まれるトロイライトを用い、同位体組成は次に示すような標準物質からの同位体比の千分偏差(‰)で表現した。

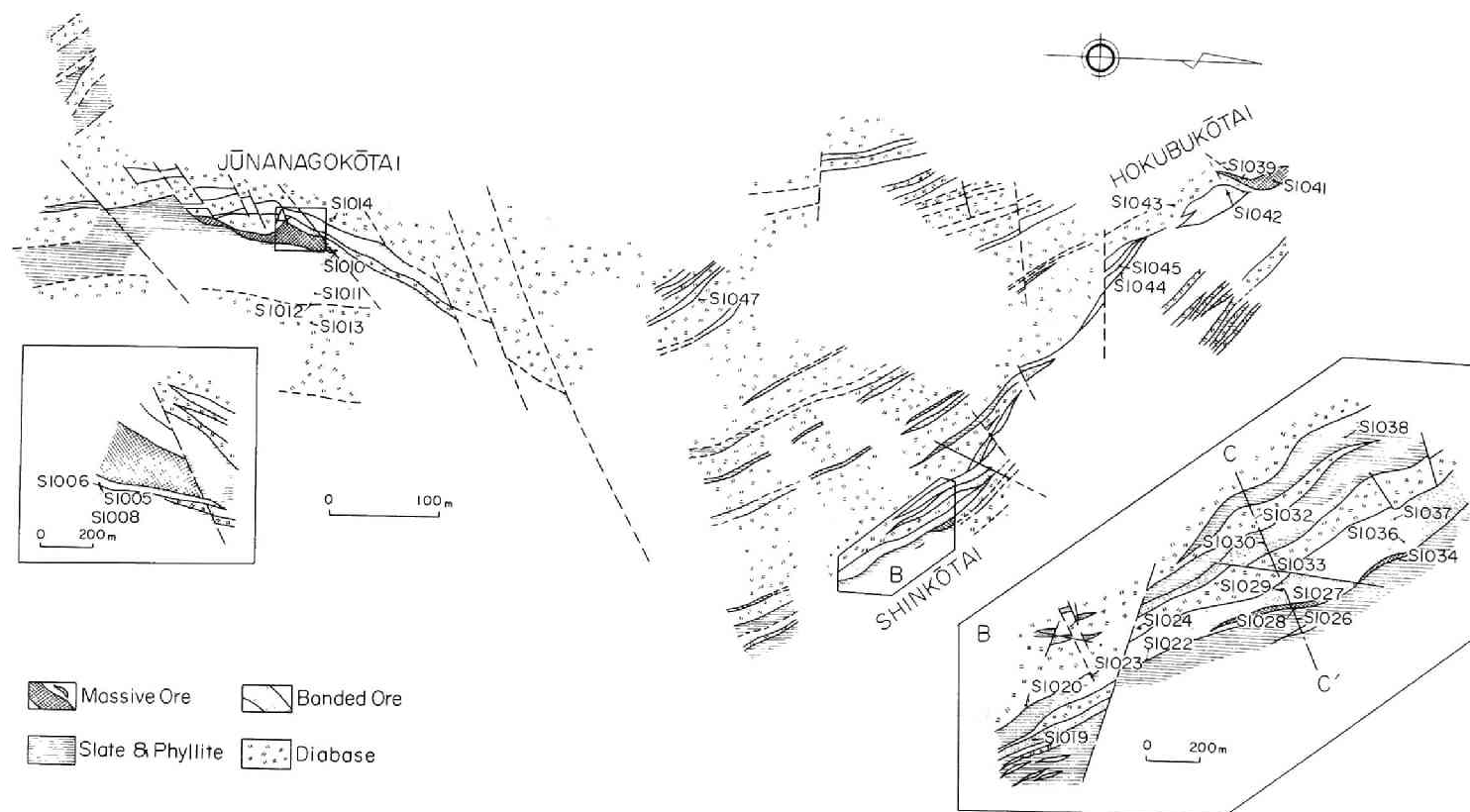


図 8-1 同位体測定に用いた試料の採取位置図

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{標準}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{標準}}} \times 1000$$

第3節 分析結果

分析結果は表 8-1 の通りである。 $\delta^{34}\text{S}$ の値は -4.2 から $+14.3\text{‰}$ の幅広い分布を示しており、図 8-1 と対照すると、試料採取位置が近接しているにもかかわらず、同位体比が大きく変動するのが目立つ。

粘板岩、鉾石、輝緑岩に分けてみると、粘板岩中の磁硫鉄鉾は $-4.2 \sim +6.2\text{‰}$ 、平均値 $+1.3$

表 8-1 下川鉾山産磁硫鉄鉾中の $\delta^{34}\text{S}$

Sample No.	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Remarks
S1005	+ 9.8	Massive Ore
S1006	+ 5.1	Slate
S1008	- 2.6	Slate
S1010	+ 7.7	Banded Ore
S1011	+ 4.8	Slate
S1012	+ 12.9	Banded Ore
S1013	+ 8.7	Diabase
S1014	+ 4.5	Diabase
S1019	4.2	Slate
S1020	1.5	Diabase
S1022	+ 7.5	Massive Ore
S1023	+ 3.4	Banded Ore
S1024	+ 6.9	Massive Ore
S1026	+ 6.4	Slate
S1027	+ 5.7	Massive Ore
S1028	+ 0.4	Banded Ore
S1029	+ 3.8	Banded Ore
S1030	+ 0.3	Banded Ore
S1032	+ 7.4	Diabase
S1033	0.7	Diabase
S1034	3.2	Massive Ore
S1036	+ 7.3	Banded Ore
S1037	+ 6.9	Banded Ore
S1038	- 1.6	Slate
S1039	+ 5.2	Massive Ore
S1041	+ 9.4	Massive Ore
S1042	+ 10.4	Banded Ore
S1043	0.1	Massive Ore
S1044	+ 5.7	Banded Ore
S1045	+ 14.3	Banded Ore
S1047	+ 3.8	Diabase

‰ (試料数 6) で、鉱石中では $-3.2 \sim +14.3$ ‰, 平均値 $+6.0$ ‰ (試料数 19) で、輝緑岩中では $-1.5 \sim +8.7$ ‰, 平均値 $+3.7$ ‰ (試料数 6) である。平均値では、粘板岩中の磁硫鉄鉱, 輝緑岩中の磁硫鉄鉱, 鉱石中の磁硫鉄鉱の順に同位体比は重くなっている (図 8-2)。さらに 17

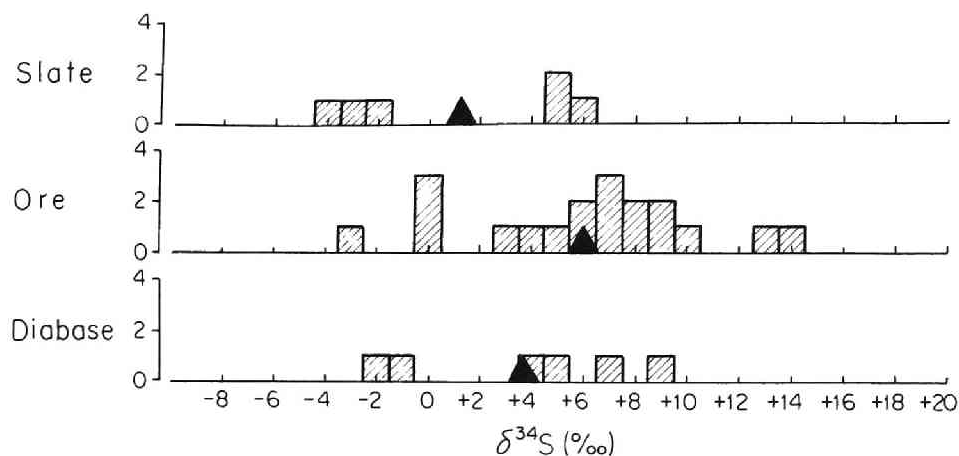


図 8-2 鉱石, 輝緑岩, 粘板岩中に産する磁硫鉄鉱中の $\delta^{34}\text{S}$ (▲: 平均値)

号鉱体, 新鉱体, 北部鉱体からの鉱石について, 鉱体別の平均値をとると, それぞれ $+10.1$ ‰ (試料数 3), $+3.9$ ‰ (試料数 10), $+7.5$ ‰ (試料数 6) を示し, 新鉱体がもっとも軽く, 次に北部鉱体, 17 号鉱体の順になっている (図 8-3)。

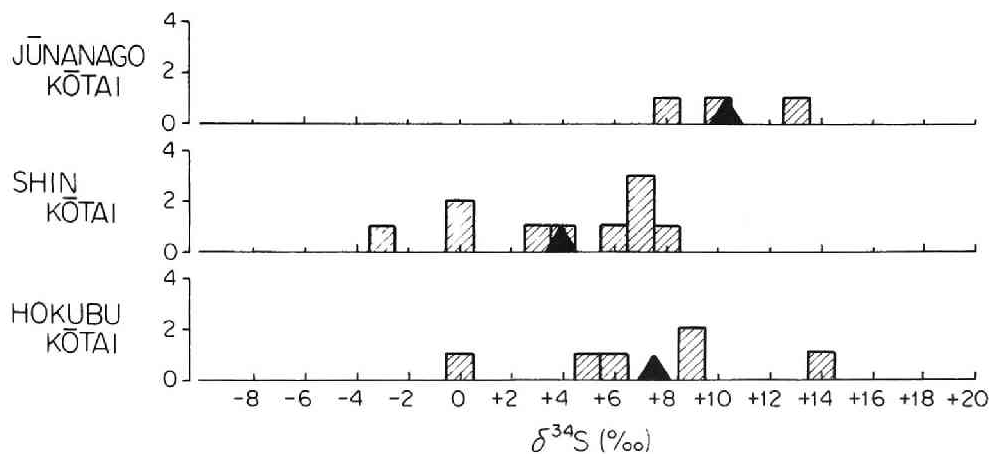


図 8-3 各鉱体における磁硫鉄鉱中の $\delta^{34}\text{S}$ (▲: 平均値)

従来の下川鉱床の同位体測定値をみると, Kajiwara and Date (1971) は, 浮選精鉱について, 黄鉄鉱が $+9.3 \sim +9.5$ ‰, 閃亜鉛鉱が $+8.0 \sim +8.3$ ‰, 黄銅鉱が $+8.6 \sim +9.4$ ‰ を報告している。磁硫鉄鉱の測定例はないが, 一般に磁硫鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ の値は閃亜鉛鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値とは

ば等しい (Kajiwara and Krouse, 1971) ので、今回測定した鉱石中の磁硫鉄鉱の平均値 +6.0 ‰と精鉱中の閃亜鉛鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値とを比較すると、磁硫鉄鉱の方が 2 ‰程軽くなっている。しかし、Kajiwara らの測定が、浮選精鉱であること、研究の対象にした鉱体が異なっていることを考慮すれば、この程度の相違は妥当なものと思われる。

第4節 考 察

(1) 釈迦内鉱床、豊羽鉱床、下川鉱床の比較

新第三紀の生成にかかる釈迦内鉱床 (黒鉱型鉱床)、豊羽鉱床 (鉱脈型鉱床) と中生代の生成にかかる下川鉱床について、層序あるいは鉱床の深さと硫黄同位体組成との関係を図示すると図 8-4 が得られる。鉱物種は異なるが、鉱石帯の $\delta^{34}\text{S}$ の変化をみると、釈迦内、豊羽両鉱床がいずれも数 ‰の狭い範囲にあるのに対して、下川鉱床では 10 ‰以上の範囲にわたって分布している。また釈迦内鉱床では、下部から上部に向って漸次硫黄同位体組成は軽くなり (Kajiwara, 1971)、豊羽鉱床では深さに関してほとんど変化がない (Kiyosu, 1974)。一方、下川鉱床では $\delta^{34}\text{S}$ の値は大きく変動し、その変化に規則性が認められない。

(2) 下川鉱床の硫黄の起源について

嫌気性の環境のもとで、硫酸イオンが有機物とバクテリアにより還元されると同位体分別がおこり、軽い硫化水素ができることはよく知られている (たとえば Nakai and Jensen, 1964)。そして、バクテリアが生成に関与した堆積性の硫化物鉱床は、同位体組成が不均一なために、 $\delta^{34}\text{S}$ の値の幅が広くなり、微小部分でも同位体比が大きく変動することが特色である (Goodwin et al., 1976)。下川鉱床における $\delta^{34}\text{S}$ 値の幅広い変動は、図 8-4 にみられるように、上記の特徴とよく一致しており、このことから、下川鉱床の形成に還元バクテリアが重要な役割をはたしたと推測できる。

一方、硫黄の同位体比は、PH、温度、酸化状態などの変化によっても変動する。その挙動については Ohmoto (1972)、Rye and Ohmoto (1974)、Kajiwara (1971) などによって詳しく報告されている。たとえば釈迦内鉱床上部に向って硫黄同位体比が軽くなるのは、酸化状態、PH の変化でよく説明されることや、同位体比が広い範囲に分布しても必ずしもバクテリアに起因するものではなく、物理化学的条件の変化で説明できる鉱床が多いことなどを論じている。しかし下川鉱床の場合、鉱石帯を構成している鉱石鉱物種がほとんど変らないにもかかわらず、磁硫鉄鉱中の $\delta^{34}\text{S}$ の値が不規則な分布を示していることは、無機的な環境の変化によっては説明しにくく、バクテリア還元による $\delta^{34}\text{S}$ の非平衡によるものと考えた方が理解しやすい。

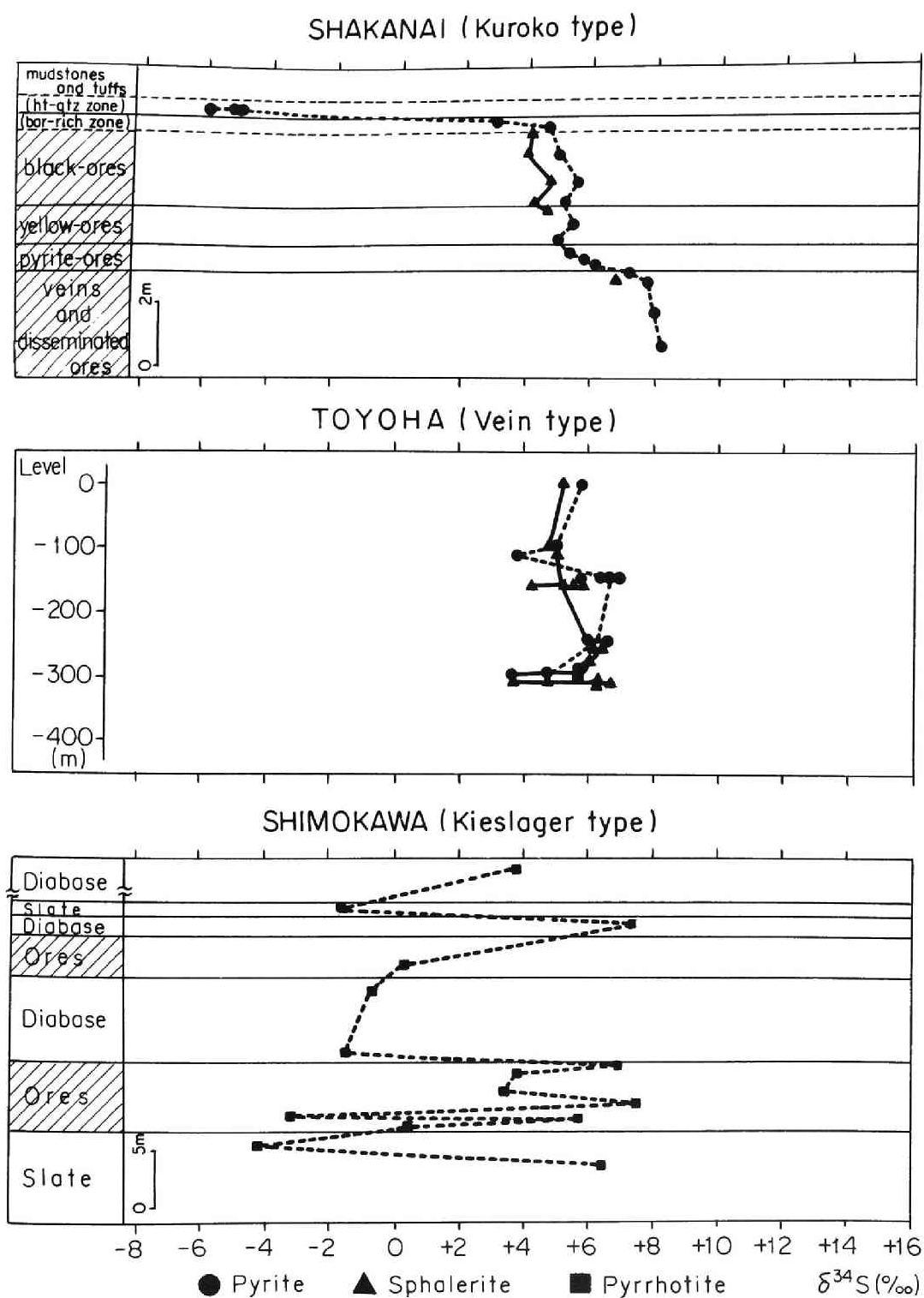


図 8-4 釈迦内鉱山, 豊羽鉱山, 下川鉱山の $\delta^{34}\text{S}$ の比較

次に、鉱液中に含まれている硫黄について検討する。すでに報告したように、本実験に用いた磁硫鉄鉱中のNi、Coには規則的な分布がみられ、母岩中の磁硫鉄鉱ではNiが多く、Coが少ない。逆に鉱石中ではCoが多く、Niが少ない(第Ⅶ章および西山・港, 1974)。この事実と母岩のバルクの分析値はNiが多く、Coが少ないことから、下川鉱床を形成した鉱液はCoに富んでいたことが推測される。そこで黒鉱のように海水の硫酸塩が無機的に還元されてできた硫黄が、この鉱液に多く含まれているとすると、Coの含有量と $\delta^{34}\text{S}$ の値との間には相関関係が期待される。図8-5に下川鉱山の磁硫鉄鉱中の $\delta^{34}\text{S}$ の値とCoの含有量とを比較した。しかし

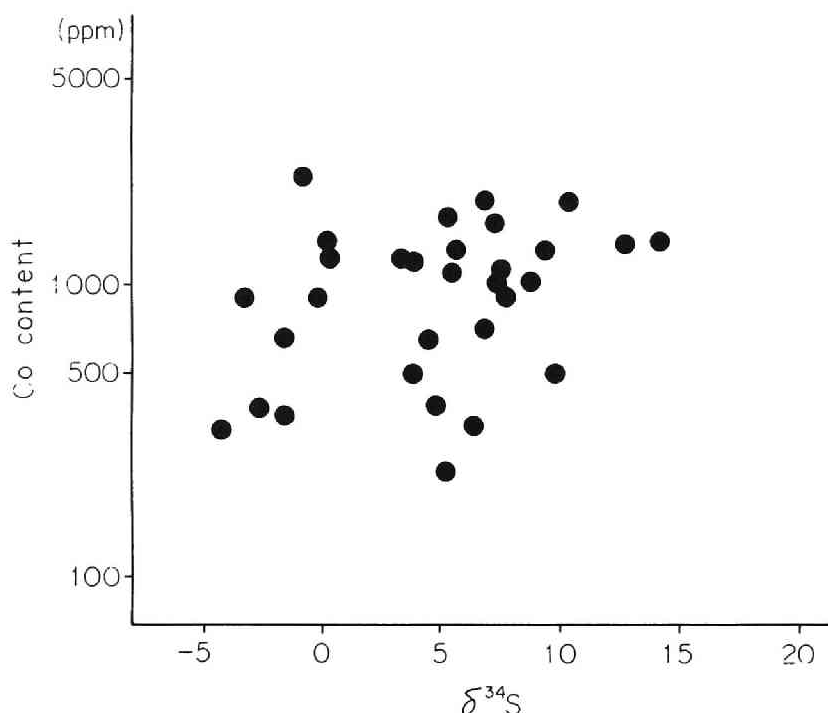


図8-5 磁硫鉄鉱中の $\delta^{34}\text{S}$ とCo含有量

図8-5では何ら規則的な傾向は認められない。すなわちこの下川鉱山に特有なCoと $\delta^{34}\text{S}$ との間に相関関係がないことは、鉱液にも当然火成源または無機化学酸化還元反応による硫黄も含まれていたと考えられるが、その量は生化学酸化還元反応によってもたらされた硫黄の量に比べて少なかったと考えられる。

なお、前節で述べたように、同位体比が輝緑岩、粘板岩、鉱石の産出個所により、また三つの鉱体間で同位体比が少しずつ異なるが、これは、物理化学的条件の差に起因するものか、バクテリア活動の差によるものかは、今回の実験からは判然としない。

(3) 下川鉍床の堆積環境

Schwarcz and Burnie (1973) は火山岩を伴わない堆積岩中の硫化鉍物の $\delta^{34}\text{S}$ を研究し、堆積環境によって、頻度分布が異なることを明らかにしている。すなわち開いた系、たとえば黒海のようなところでは、硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ の頻度分布はせまい範囲になり、同時代の海水の硫酸イオンに比べて 50‰ 程軽くなる。一方、閉じた系においては、頻度分布は広い範囲にわたるけれども、海水の硫酸イオンに比べると 25‰ 以上軽くなることはないとしている。このモデルを下川鉍床にあてはめると、磁硫鉄鉍の $\delta^{34}\text{S}$ はジュラ紀の海水の硫酸イオン (+19‰) に比べて、5‰ ~ 23‰ 軽く、平均 15‰ でなだらかな分布を示す (図 8-6)。このことはバクテリアによ

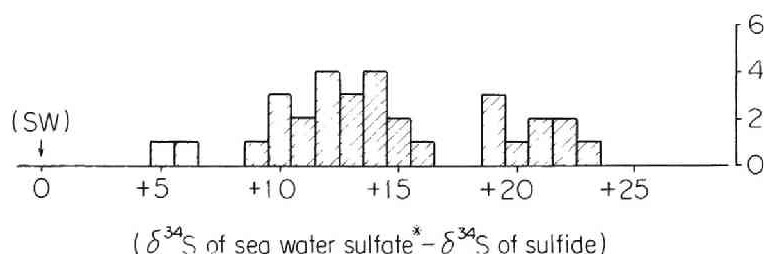


図 8-6 下川鉍山産磁硫鉄鉍中の $\delta^{34}\text{S}$ の分布
(※ +19‰ (Holster and Kaplan))

る還元は閉じた系のもとですんだことを意味する。しかし、下川鉍床周辺には火成岩も多く、鉍床はその火成活動の過程でできたと考えられ、部分的にはしばしば擾乱されたものと考えられるが、全体としては閉じた系に近い状態にあったのではないと思われる。

キースラーガー型鉍床の生成温度について、Kajiwara and Date (1971) は、同位体地質温度計では 300℃ 前後を示すが、鉍床全般にわたって同じ温度を示すことからこの温度は広域変成作用によってもたらされた温度と考え、鉍床生成温度はもっと低いものと推定している。本実験からも、還元バクテリアの影響を多く受けていると考えられるので、下川鉍床の生成温度はそれ程高くなかったものと予測される。

以上、下川鉍床の $\delta^{34}\text{S}$ の分布を検討した結果、下川鉍床の堆積環境としては、火山活動のみられる海底のベーズンで、比較的閉じた環境が考えられ、そこで堆積物などに含まれていたジュラ紀の海水中の硫酸イオンが嫌氣的条件で有機物とバクテリアにより還元され、できた硫化水素と鉍液とが反応し、硫化鉍床を形成したのであらうと思われる。

第5節 結 言

下川鉱山産磁硫鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ を検討した結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 下川鉱床の磁硫鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ の値は $-4.2\sim+14.3\text{‰}$ まで変化し、 18.5‰ の幅広い範囲にわたる分布を示す。その挙動は近接したサンプル間でも同位体比が大きく変動するのが特色で、堆積性の硫化物鉱床にも類似した挙動がみられることから、下川鉱床の生成には還元硫黄バクテリアが関与したと考えられる。
- (2) 下川鉱床の鉱液に特有なCoと $\delta^{34}\text{S}$ との間に相関関係が認められないことから、下川鉱床の硫黄の起源については、海水中の硫酸イオンがバクテリアにより還元されてできた硫化水素が多くを占め、火成源または無機化学酸化還元によりもたらされたものは少ないと推測される。
- (3) 下川鉱床の $\delta^{34}\text{S}$ の頻度分布は、Schwarczらが提出したモデルを考慮すると、比較的閉じた系の堆積環境が推定され、ジュラ紀の海水の $\delta^{34}\text{S}$ ($+19\text{‰}$) に比べると、下川鉱床の磁硫鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ の値は平均で 15‰ 軽い。

参 考 文 献

- Goodwin, A. M., Monster, J. and Thode, H. G. (1976): Carbon and sulfur isotope abundances in in archean iron-formation and Early Precambrian Life. *Econ. Geol.*, 71, 870 ~ 891.
- Holser, W. T. and Kaplan, I. R. (1966): Isotope geochemistry of sedimentary sulfides. *Chem. Geol.*, 1, 93 ~ 135.
- Kajiwar, Y. (1971): Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shakanai No. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochem. Jour.*, 4, 157 ~ 181.
- Kajiwar, Y. and Krouse, H. R. (1971): Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Can. Jour. Earth Sci.*, 8, 1397 ~ 1408.
- Kajiwar, Y. and Date J. (1971): Sulfur isotope study of Kuroko-type and Kieslager-type strata-bound massive sulfide deposits in Japan. *Geochem. Jour.*, 5, 133 ~ 150.
- Kiyosu, Y. (1974): Sulfur isotopic compositions of epithermal vein type sulfides from the Toyoha Mine, Hokkaido, Japan. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 22, 23 ~ 32.
- Nakai, N. and Jensen, M. L. (1964): The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochem. Cosmoch. Acta*, 28, 1893 ~ 1912.
- 西山孝・港種雄 (1974) : 下川鉱山産磁硫鉄鉱中の微量元素の分布と化学探鉱への応用. 日鉱

誌, 90, 225 ~ 230.

Ohmoto, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal deposits. *Econ. Geol.*, 67, 551 ~ 578.

Rye, R. O. and Ohmoto, H. (1974): Sulfur and carbon isotopes and ore genesis. *Econ. Geol.*, 69, 826 ~ 842.

Schwarcz, H. P. and Burnie, S. W. (1973): Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks. *Mineral Deposita*, 8, 264 ~ 277.

Tatsumi, T. (1965): Sulfur isotopic fractionation between co-existing sulfide minerals from some Japanese ore deposits. *Econ. Geol.*, 60, 1645 ~ 1659.

第Ⅷ章 硫化鉱物中の微量成分の挙動

第1節 緒 言

前章までにおいて、釈迦内鉱床と下川鉱床を通して、黒鉱鉱床およびキースラーガー型鉱床に産する鉱石鉱物中の微量成分の挙動を明らかにしてきた。本章では、これらの成果をもとにして、さらに各鉱床型における微量成分の特色、鉱床と母岩における硫化鉄鉱中の微量成分の相違、微量成分の各構成鉱物への分配の問題について触れてみたい。いうまでもなくこれらの問題を十分に論ずるには、現段階では資料が不足であり、今後の研究に待つところが大きいが、従来の研究成果も加えて考察をすすめる。

第2節 鉱床型と硫化鉄鉱中のNi, Coの含有量

わが国に発達するCu, Zn, Pbなどの金属鉱床には、種類の型のものがあるが、それらのうちで主要な鉱床は(1)キースラーガー型鉱床、(2)黒鉱鉱床、(3)接触交代鉱床、(4)鉱脈鉱床である。鉱床生成年代は、キースラーガー型鉱床では古世代～中世代であるが、他のものでは新第三紀の火成活動に関連したものが多い(表9-1)。一方、わが国の鉱床のなかで、これまでに微量成分として、硫化鉄鉱中のNi, Coを扱った研究は、釈迦内鉱床と下川鉱床を除いて、接触交代鉱床の秩父鉱床(滝本・港・広野, 1963; 萩森, 1972)、鉱脈型鉱床の対州鉱床、足尾鉱床(滝本・港・広野, 1963)の研究がある。

表9-1 各鉱床の年代および産状

鉱山名	鉱床の型式	年 代	関連火成岩	主 要 鉱 石 鉱 物
足 尾 鉱 山	鉱脈型鉱床	中 新 生	石英粗面岩	黄銅鉱, 錫石, 鉄マンガン重石, 磁鉄鉄鉱, 黄鉄鉱, 閃亜鉛鉱など
対 州 鉱 山	鉱脈型鉱床	中 新 生	石英斑岩または玢岩	閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 磁鉄鉄鉱など
釈 迦 内 鉱 山	黒鉱型鉱床	中 新 生	流紋岩など	黄鉄鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 四面銅鉱など
秩 父 鉱 山	接触交代鉱床	中 新 生	石英閃緑岩ないし 石英閃緑玢岩	磁鉄鉄鉱, 磁鉄鉄鉱, 黄鉄鉱, 閃亜鉛 鉱など
下 川 鉱 山	キースラーガー	ジュラ紀上部(?)	輝 緑 岩	黄鉄鉱, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 磁鉄鉄 鉱, 方鉛鉱など

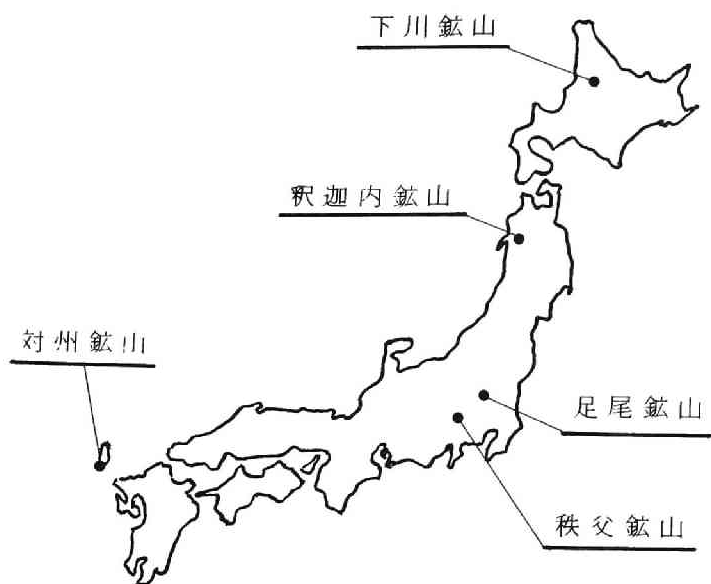


図 9-1 鉬山位置図

硫化鉬物に伴う各種の元素の中で、Fe-Ni-Co は後述するようにその化学的性質が類似しているために、現在のところもっともよく研究されている元素の組合せの一つである。またFeを主成分とする黄鉄鉬や磁硫鉄鉬は各種の金属鉬床から普遍的に産出するためにこれらの硫化鉄鉬に関する研究成果の適応範囲は広い。そこでFe-Ni-Co に注目し、成因を異にする鉬床で、微量元素としてのNi, Co が鉄硫化鉬物中でどのような挙動をするかを調べてみた。すなわち、黄鉄鉬および黄銅鉬中のNi, Co についてそれぞれNi/Fe, Co/Fe の比をとって、各鉬床の比較を試みた(図9-2a,b)。図9-2を一見して明らかなことは、キースラーガー型の下川鉬山産黄鉄鉬、黄銅鉬にのいてCo/Fe の値が大きいことである。Co/Ni の比では下川鉬山産のものは18以上になっているが、他の鉬床ではCo/Ni の値は0.1~10の範囲におさまっている。この傾向は単に下川鉬床特有のものではなく、同じキースラーガー型鉬床の槇峰鉬床(立見, 1952)、別子鉬床(土井, 1962)、土倉鉬床(伊藤, 1967)、柵原鉬床(大島, 1958)などの鉬石のバルク試料の分析からも同じような傾向が推測される。したがって、Co/Ni の比が高いのはキースラーガー型鉬床の特徴と考えられる。また図9-2aにおいて、黒鉬鉬床の釈迦内鉬床、接触交代鉬床の秩父鉬床、鉬脈型鉬床の対州鉬床の順に、黄鉄鉬中に含まれるNi, Co がともに多くなっていく傾向があり、鉬脈型鉬床の足尾鉬床ではややCo>Ni の傾向がみられる。しかし、これらは各鉬床に伴う特徴であるのか、あるいは鉬床型による差異と考えるべきか、現段階では分析例が少数のために判定することができない状態である。

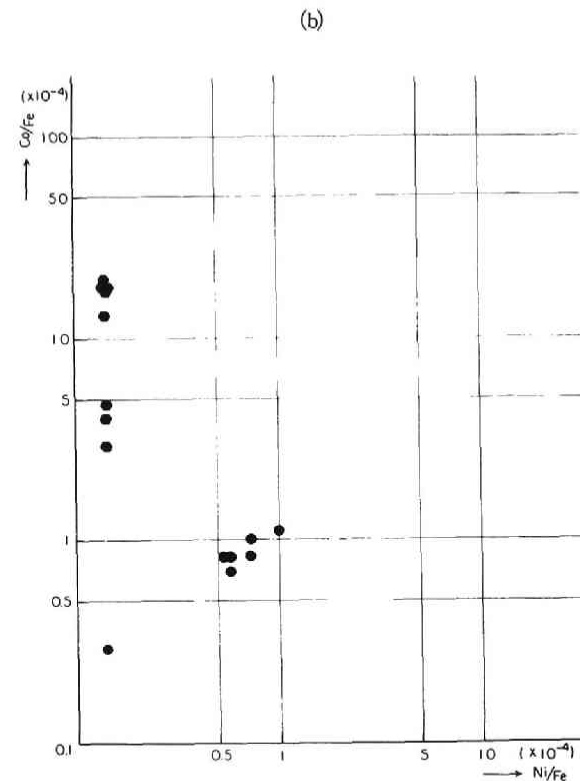
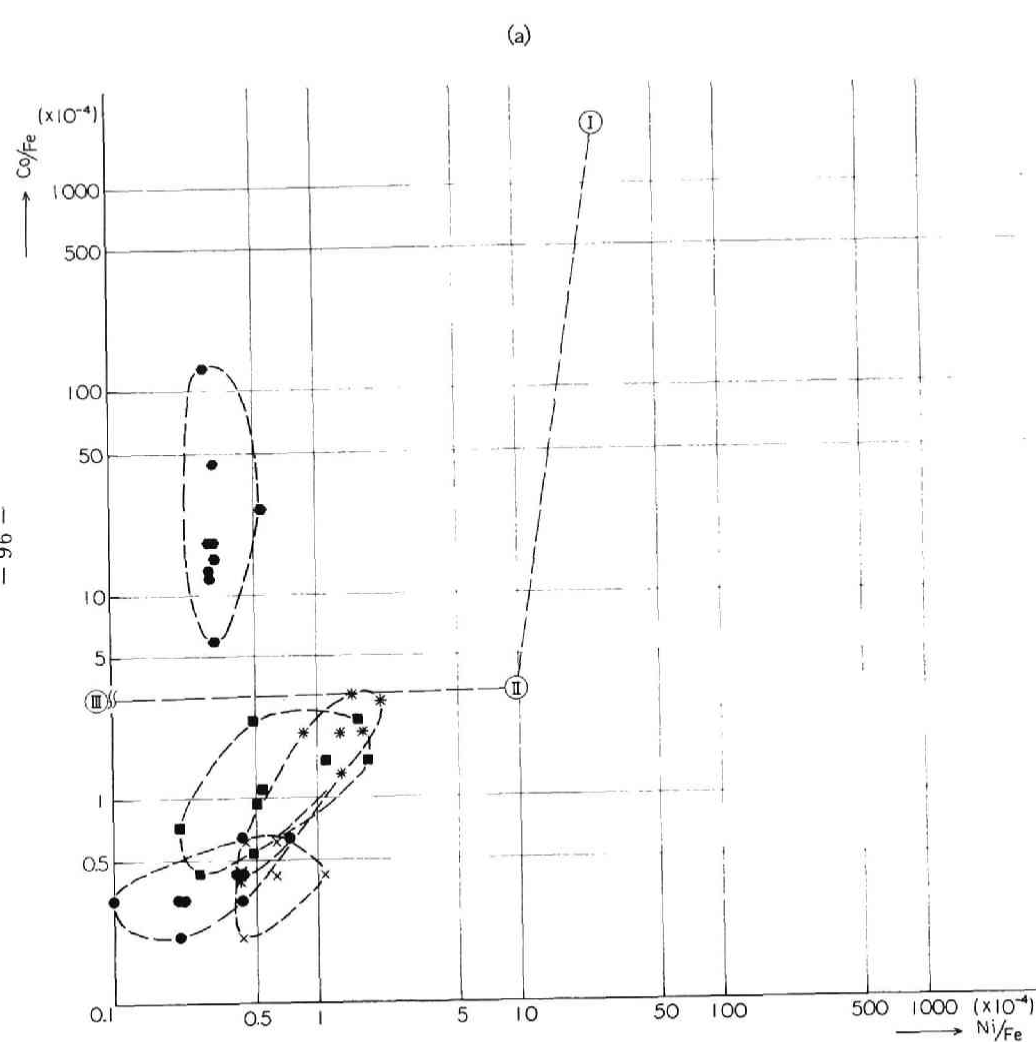


図 9-2 (a) 種々の鉱床から産する黄鉄鉱中の Ni, Co の関係
(釈迦内鉱山では母岩中にも黄鉄鉱がみられるが、母岩中のものは母岩の影響を受けていると思われるので表から除いた。)

(b) 釈迦内鉱床、下川鉱床から産する黄銅鉱中の Ni, Co の関係

● 下川鉱山 ● 釈迦内鉱山 ■ 秩父鉱山
* 対州鉱山 × 足尾鉱山

次に硫化鉄鉱中のNiとCoの挙動(図9-2)と、鉱床の形成に緊密な関係があるとされている火成岩との関係について考えてみる。まず、分化岩体のもっとも代表的な例としてスカエルガード貫入岩体が知られているので、スカエルガードの硫化鉄物の研究と比較した。Wagerら(1957)によってスカエルガード貫入岩体について、珪酸塩マグマとそれから分離した硫化物マグマの間におけるCu, Ni, Coなどの分配が研究されている。それによるとマグマの90%以上が固定化した後の硫化物鉱液(Sulfide liquid)中のNi, Co, Feの変動は図9-2aのⅠ→Ⅱ→Ⅲのように進むと推定している。すなわちマグマの分化が進むにしたがって、相対的にNiが少なくなり、Coが増加してくる。スカエルガードの分析値は硫化物のバルクの分析値であり、本研究のような分離選別された鉄物試料の分析値ではないのでそのまま比較することには問題はあるが、スカエルガードにみられる現象から類推すれば、他の鉄床に比べて下川鉄床のCo/Niが高い値を示すことは、マグマが最も分化した状態から硫化物が分離したという結論に到達することも可能である。しかしながら、表9-1のように野外調査にもとづく関連火成岩についてみると、釈迦内鉄山や足尾鉄山の場合が酸性岩であるのに対して、下川鉄山では輝緑岩で、より塩基性であり、上記のWagerの結論とは一致しない。そこで著者は今後検討を要する問題ではあるが、キースラー型鉄床と他の鉄床の間にみられるようなNi, Coの含有量の相異は、硫化物の濃集に関する化学的な機構がもっとも大きな要因であり、関連火成岩の分化とは直接的関係はないのではないかと考えている。なお、この場合温度などの生成条件の影響も考えられるのであるが、温度条件のみではNi, Coの化学的性質が類似しているので、キースラー型鉄床と他の鉄床の間にみられるようなCo/Niの比の違いは説明し難いと思われる。

第3節 鉄床と母岩における硫化鉄鉱中の微量成分の相違

鉄床生成に関連して、母岩中に起った鉄物組成や状態の変化を母岩の変質とされており、粘土化作用、珪化作用、緑泥石化作用、黄鉄鉱化作用、硫酸塩鉄物化作用など鉄物組成にみられる相違はよく知られているところである。一方同じ鉄物であっても鉄床の生成に関連して、母岩中に産出する鉄物と、鉄床中の鉄物とでは、そこに含まれる微量成分が異なっているであろうことは十分に推測される。しかし、この種の問題を具体的に取扱った研究はほとんどみられない。そこで鉄床と母岩に関して、広い範囲にわたって産出する釈迦内鉄山の黄鉄鉱と下川鉄山の磁硫鉄鉱について、その中に含まれるNi, Coを検討してみた。

まず、釈迦内鉄山の黄鉄鉱に関してCo/Fe, Ni/Feについてまとめると図9-3のようになり、釈迦内鉄山産黄鉄鉱中のNi, Coの含有量は、塊状鉄体からのものではCo/Niの比の値はほぼ1で、鉄脈からのものはややCo > Niとなっているが、母岩からの黄鉄鉱ではCo, Niとも多くなる

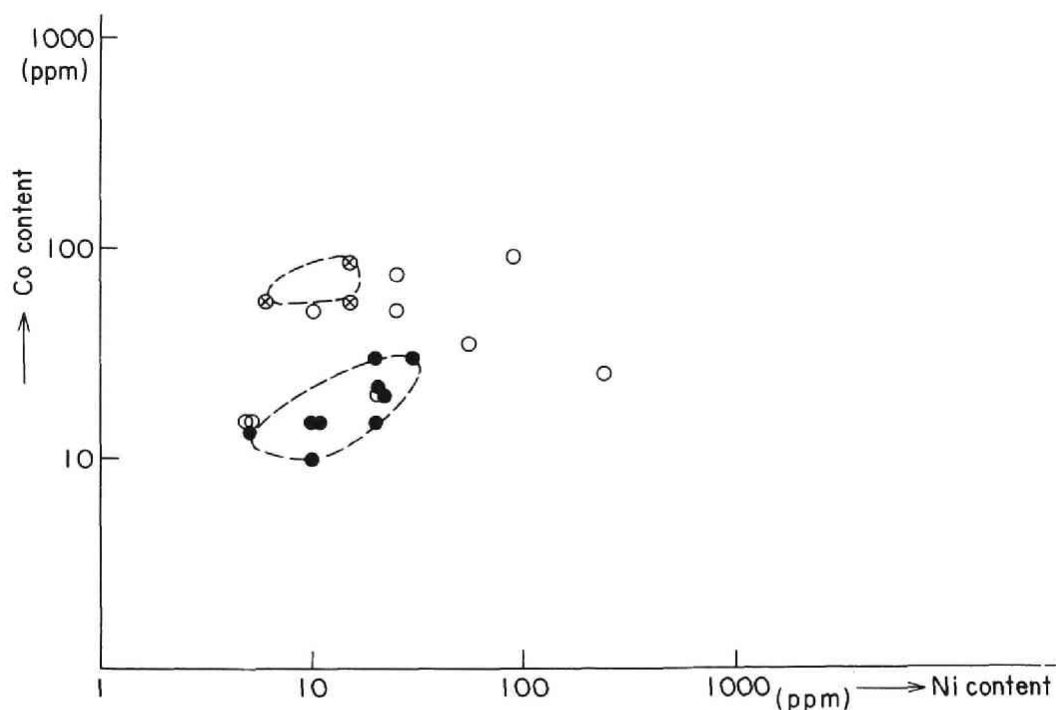


図 9-3 秋田内鉱山産黄鉄鉱中の Co と Ni の関係

- 塊状鉱体中に産する黄鉄鉱 ⊗ 鉱脈中に産する黄鉄鉱
○ 母岩中に産する黄鉄鉱

傾向を示し、かつばらつきの大きいのが目立つ。次に下川鉱山産の磁硫鉄鉱中の Ni, Co の含有量の場合は、図 9-4 に示すように、粘板岩、輝緑岩、縞状鉱、塊状鉱で、明らかに分布状態が異なり鉱石からの磁硫鉄鉱では $Co \gg Ni$ であるが、母岩では逆に $Co < Ni$ となっている。秋田内鉱床、下川鉱床のいずれの場合でも、鉱床と母岩とでは、硫化鉄鉱中の Ni, Co の含有量が異なることが明らかとなった。次になぜこのような現象が生じたかについては、一般的に鉱床と母岩における温度、圧力の差、あるいは鉱液と母岩の間の交代作用などが主な原因として考えられる。そこで下川鉱山の磁硫鉄鉱を例として、さらに詳しく検討してみた。まず第Ⅶ章で扱った下川鉱山の鉱石および岩石試料について、試料中の Ni, Co, Fe の分析を行なった。その結果を磁硫鉄鉱中の Co, Ni の含有量とともに示すと表 9-2 のようになり、これを含有量にもとづいて図示したのが図 9-5 である。またバルクの Ni/Fe, Co/Fe について図示すると図 9-6 になる。図 9-2 から図 9-6 までを比較検討してみると、次のようなことが明らかになる。すなわち、(i) Ni/Fe および Co/Fe の比の値は、母岩および鉱石の種類により異なり、バルク中の Co/Fe, Ni/Fe と磁硫鉄鉱中の Co/Fe, Ni/Fe の間に顕著な相関関係がみられる(図 9

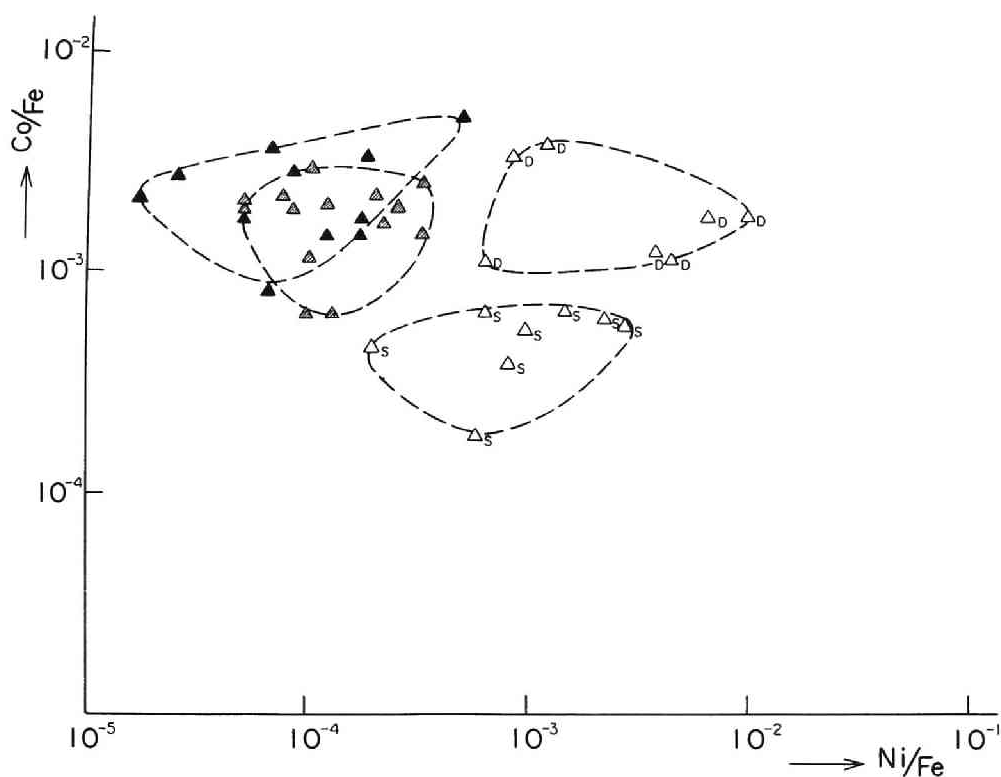


図9-4 下川鉱山産磁硫鉄鉱中の Co/Fe と Ni/Fe の関係

▲:塊状鉱中に産する磁硫鉄鉱 ▲:縞状鉱中に産する磁硫鉄鉱
 \triangle_D :輝緑岩中に産する磁硫鉄鉱 \triangle_S :粘板岩中に産する磁硫鉄鉱

4と図9-6)。(ii) バルク中の Co/Ni の比と磁硫鉄鉱中の Co/Ni の比がよく一致する(図9-7)。(iii) Co/Ni については、鉱化作用のもっとも強かったと考えられる塊状鉱中の硫化鉄鉱 ($\text{Co/Ni} \approx 120$) ともっとも弱いと考えられる粘板岩中の硫化鉄鉱 ($\text{Co/Ni} \approx 0.16$) または輝緑岩中の硫化鉄鉱 ($\text{Co/Ni} \approx 0.16 \sim 0.3$) の間に、分析したすべての試料の Co/Ni の比の値がある。以上3点を考慮して、筆者は、鉱床と母岩との間で、硫化鉄鉱中の Ni , Co の含有量が異なる原因として、母岩と鉱液との反応による影響がもっとも大きかったのではないかと考えている。

いずれにしても、鉱床の生成に関連して母岩中にできた鉱物と鉱床中のものとを比較すると、同一鉱山の同種の鉱物であっても微量成分の含有量に差があることは明らかであり、この方面における今後の研究の発展が望まれる。

表9-2 パルク試料および磁硫鉄鉱中のCo, Niの含有量(wt. %)

Sample No.	Remark	Bulk				Pyrrhotite			Sample No.	Remark	Bulk				Pyrrhotite		
		Co	Ni	Fe	Co/Ni	Co	Ni	Co/Ni			Co	Ni	Fe	Co/Ni	Co	Ni	Co/Ni
SI001	Banded Ore	600	33	20	18	1000	130	7.7	SI025	Diabase	30	75	5.5	0.40	ppm	ppm	
SI002	Diabase	38	140	6.0	0.27	750	2300	0.33	SI026	Slate	10	30	4.0	0.33	330	1700	0.19
SI003	Compact Ore	2100	10	22	210				SI027	Compact Ore	1500	8	21	188	1100	30	37
SI004	Compact Ore	7000	13	21	538				SI028	Banded Ore	450	13	9.0	35	1200	30	40
SI005	Compact Ore	1000	15	27	68	500	40	13	SI029	Banded Ore	130	20	10	65	1200	150	8.0
SI006	Slate	15	40	4.0	0.38	230	500	0.46	SI030	Banded Ore	750	13	11	58	1400	45	31
SI007	Compact Ore	2300	25	20	92	3100	300	10	SI031	Compact Ore	3300	90	27	37	2100	110	19
SI008	Slate	15	50	4.0	0.30	390	900	0.43	SI032	Diabase	43	220	5.0	0.20	1000	6000	0.17
SI010	Banded Ore	70	20	6.0	3.5	900	200	4.5	SI033	Diabase	160	38	4.0	4.2	2300	700	3.3
SI011	Slate	13	43	4.0	0.30	390	400	0.98	SI034	Compact Ore	2000	15	29	133	900	100	9.0
SI012	Banded Ore	400	48	9.0	8.3	1350	70	19	SI035	Slate	10	33	4.5	0.30	110	360	0.31
SI013	Diabase	40	130	5.0	0.31	1000	4000	0.25	SI036	Banded Ore	600	28	13	21	1600	200	8.0
SI014	Diabase	30	90	5.5	0.33	650	2700	0.24	SI037	Banded Ore	160	13	10	12	700	60	12
SI015	Diabase	38	130	5.5	0.29				SI038	Slate	8	28	5.5	0.29	360	1400	0.26
SI016	Banded Ore	100	20	12	5.0	400	60	6.7	SI039	Pyrite Ore	3700	5	17	740	1700	15	113
SI017	Compact Ore	1100	8	10	137	2300	40	58	SI040	Banded Ore	280	25	21	11			
SI018	Slate	100	40	10	2.5	280	120	2.3	SI041	Pyrite Ore	2600	8	24	325	1300	<10	130 <
SI019	Slate	50	110	9.0	0.45	320	600	0.53	SI042	Banded Ore	1000	10	12	100	1900	60	32
SI020	Diabase	250	100	10	2.5	650	390	1.7	SI043	Compact Ore	800	65	17	12	900	70	13
SI021	Diabase	38	80	6.5	0.48				SI044	Banded Ore	1800	15	29	120	1300	30	43
SI021'	Banded Ore	110	23	13	4.8	400	80	5.0	SI045	Banded Ore	430	13	10	33	1400	120	12
SI022	Compact Ore	600	5	19	120	1100	100	11	SI046	Diabase	40	250	5.5	0.16			
SI023	Banded Ore	750	15	18	50	1200	50	24	SI047	Diabase	30	90	5.5	0.33	500	2000	0.25
SI024	Compact Ore	2400	55	27	44	1900	50	38	SI0808	Slate	38	80	6.5	0.48			

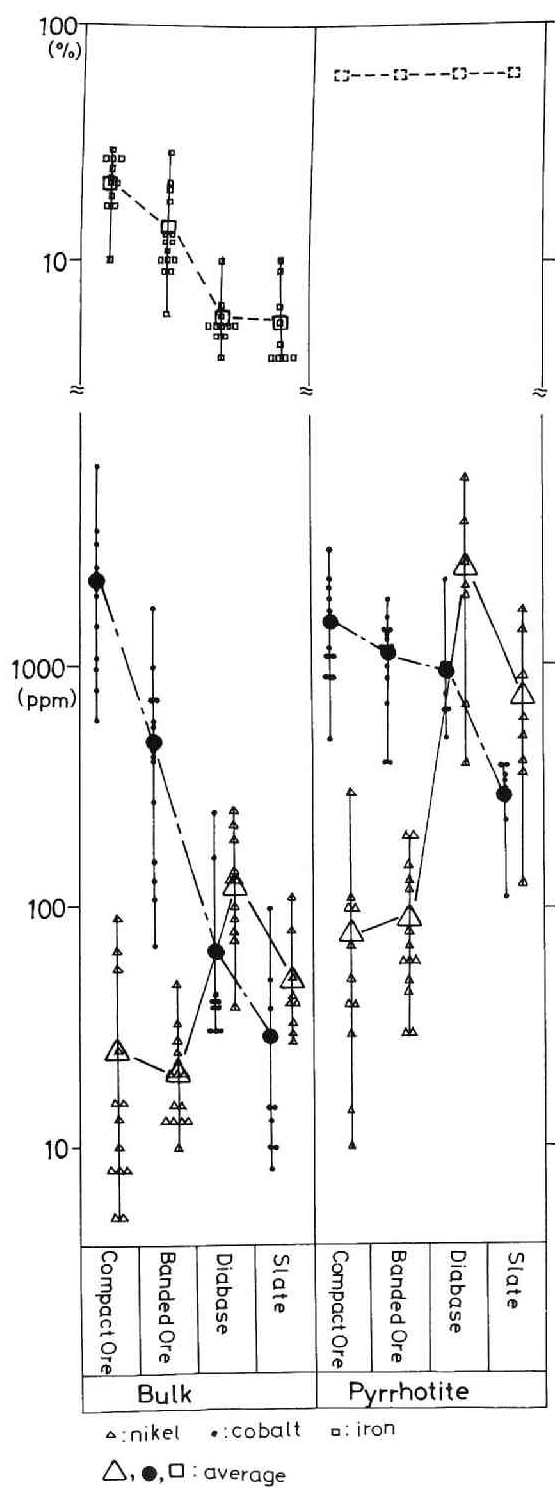


図9-5 バルク試料および磁硫鉄鉱中のNi, Co, Fe含有量

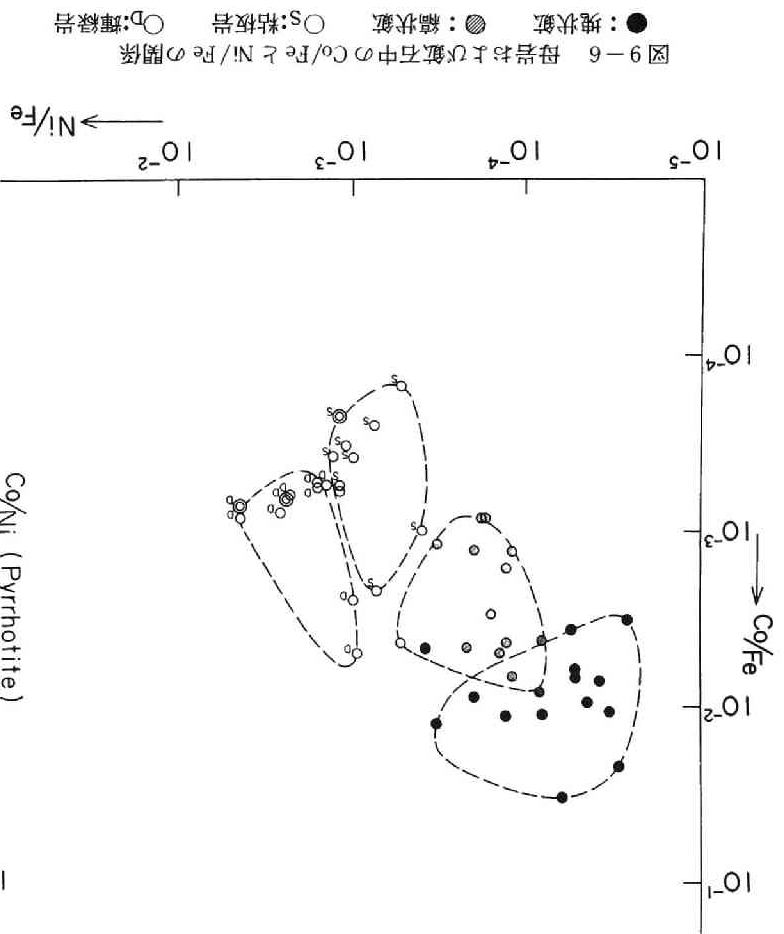


図 9-6 母岩および鉱石中の Co/Fe と Ni/Fe の関係

●:塊状鉱 ○:縞状鉱 ●:粘板岩 ○:輝緑岩

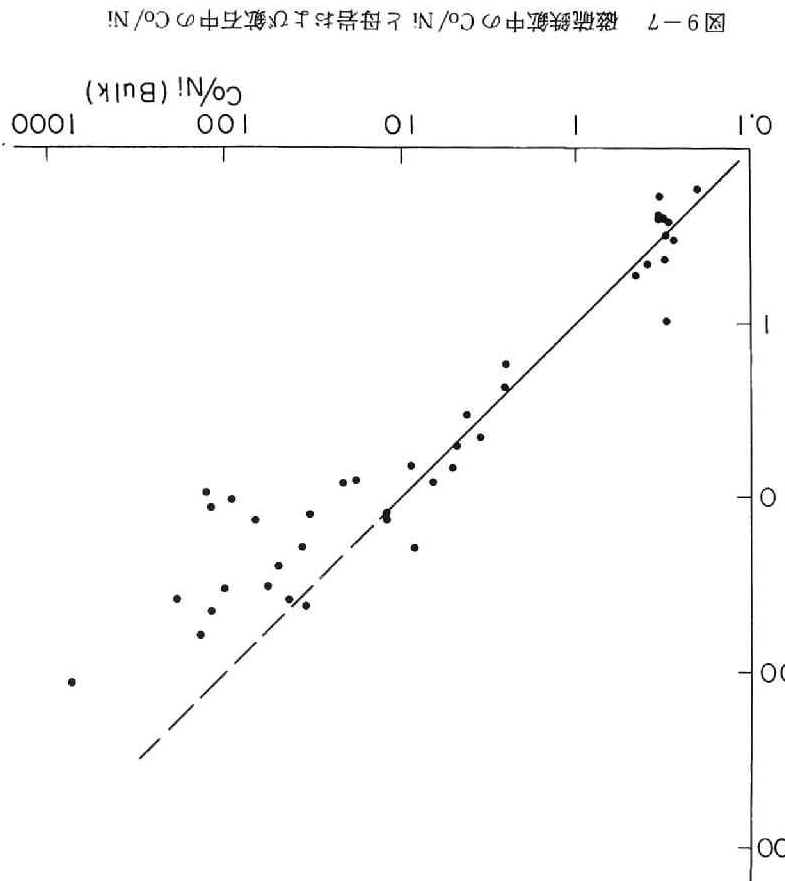


図 9-7 磁硫鉄鉱中の Co/Ni と母岩および鉱石中の Co/Ni

第4節 微量成分の各鉱物への分配について

(1) 鉱物相互間の元素の分配係数に関する熱力学的考察

熱力学の理論から、固溶体として含まれる微量成分に関して次のようなことが明らかにされている。二つあるいはそれ以上の鉱物および鉱液の間で微量成分の分配が平衡に達している場合、すなわち、それぞれにおいて微量成分の活動度が同じと仮定すると、(A,C)Sと(B,C)Sとの硫化物については、

$$\lambda_{CS}^{AS} = \lambda_{CS}^{BS} = \lambda_{CS}^{Soln} \quad \dots\dots\dots (1)$$

が成立する。ここで、 λ_{CS}^{AS} 、 λ_{CS}^{BS} 、 λ_{CS}^{Soln} は、AS、BS および溶液中でのCSのそれぞれの活動度を示している。なお、上記の記号でA,Bは主成分の金属元素、Cは微量成分の金属元素、Sは硫黄を意味する。また活動度とモル分率との関係式は、たとえば

$$\chi_{CS}^{AS} = \lambda_{CS}^{AS} / r_{CS}^{AS} \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。ここに、 χ_{CS}^{AS} と r_{CS}^{AS} はCSのモル分率と活動度係数で、活動度係数は、温度、圧力および成分の濃度によって定められる。(2)式を用いて(1)式を書き換えると

$$\chi_{CS}^{AS} \cdot r_{CS}^{AS} = \chi_{CS}^{BS} \cdot r_{CS}^{BS} = \chi_{CS}^{Soln} \cdot r_{CS}^{Soln} \quad \dots\dots\dots (3)$$

が得られる。

次に二つの鉱物または鉱液と鉱物中の微量成分(ここではC)の濃度の比を表わす分配係数Kをとると、

$$\kappa_{CS}^{Soln \cdot AS} = \chi_{CS}^{Soln} / \chi_{CS}^{AS} = r_{CS}^{AS} / r_{CS}^{Soln} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\kappa_{CS}^{AS \cdot BS} = \chi_{CS}^{AS} / \chi_{CS}^{BS} = r_{CS}^{BS} / r_{CS}^{AS} \quad \dots\dots\dots (5)$$

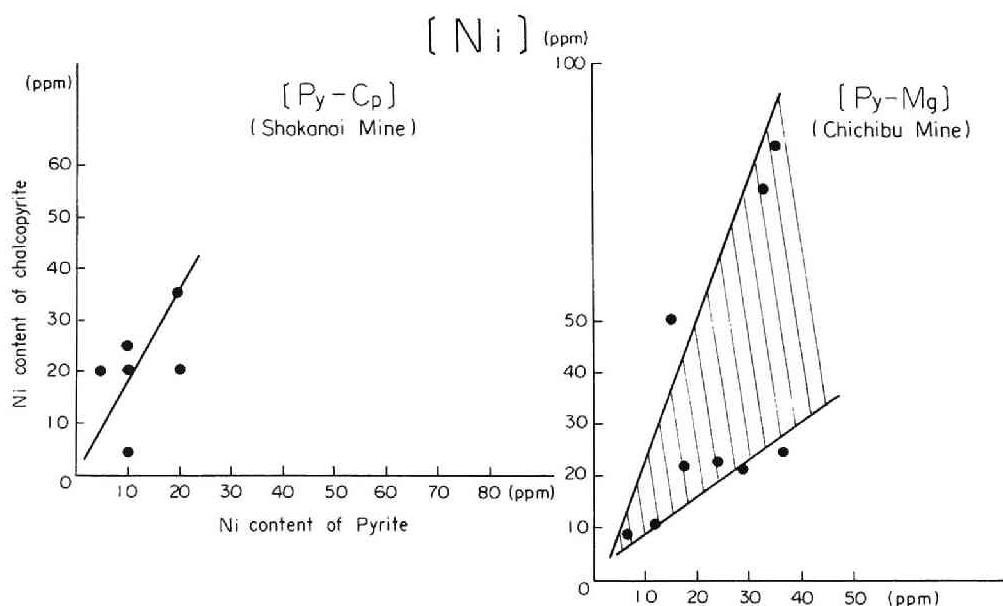
となるが、一般には鉱液は分析できないので、二つの鉱物AS,BSに関する(5)式で示される分配係数が用いられる。

ここで活動度または活動度係数は、すでに述べたように温度、圧力と成分によって決定されることはよく知られている。固溶体の微量成分の活動度係数は成分の濃度によって変るが、濃度が希薄になるとヘンリーの法則によって活動度係数は濃度に関して一定になる。一方活動度係数は、母液のすべての成分変化に関連しているが、固溶体の成分以外が少量の時はほとんど活動度係数に影響

を与えない (Bethke and Barton, 1971) こと、さらに圧力の影響は非常に小さい (Bethke et al., 1958; Helbig and Wright, 1969) ことが実験的に確かめられている。たとえば、Bethkeらは共生する閃亜鉛鉱一方鉛鉱への Se の分配係数と圧力との関係について 900°C で、 $\log K = 1.308 - 0.0000194P$ (in bars) という式を提示している。以上のことから分配係数は温度依存がもっとも大きく、第1章第2節でのべたように、これを用いて分配係数の地質温度計への応用が共生する閃亜鉛鉱一方鉛鉱中の Mn, Cd, Se について試みられている。

(2) 天然産硫化鉱物に含まれる微量成分の分配係数

次に自然界における微量成分の分配係数がどのようなになっているかを検討する。釈迦内鉱山の黄鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、下川鉱山産の黄鉄鉱、磁硫鉄鉱中の微量成分について、すべての組合せについて Roozeboom のグラフを描き検討した。その結果、(i) 直線にのるもの、(ii) 曲線にのるもの、(iii) 不規則な分布を示すものに分けられる。熱力学からは直線関係が期待されるが実際には天然で直線関係が得られる元素は少ない。Gosh-Dastidarらは著者と同様、共生する硫化鉱物の分配係数を調べ、やはりかなりの元素が不規則な分布を示すことを明らかにしている。分配係数が不規則な分布を示す理由として、熱力学的理論からは直線関係が成立するためには (i) 主成分元素を置換した形で含まれていること、(ii) Henry の法則がなりたつ程希薄であること、(iii) 平衡に達していること、(iv) 他の共存元素から影響を受けないこと、の4つの条件が必要であるが、このうち1つ以上が満足されてないか、あるいは鉱物分離の不完全さおよび分析誤差によって直線関係が成立しなくなるものと考えられる。したがって多数の元素の分配係数を一括して検討することは問題が複雑すぎて困難なため、ここでは、Roozeboom のグラフでも比較的規則的傾向を示し (図9-8)、元



[Co]

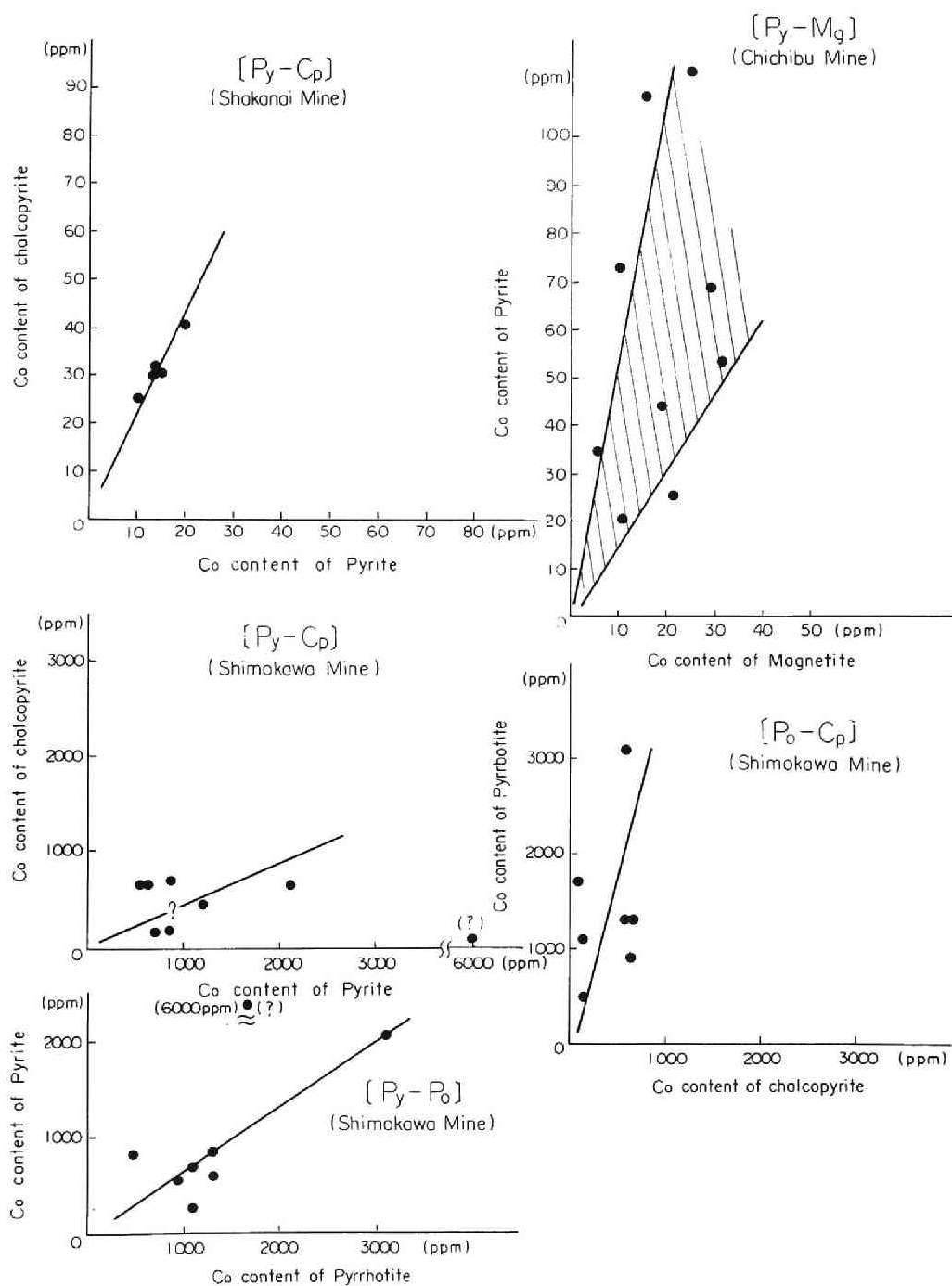


図9-8 鉱石鉱物中のNi, Coの分布

素の化学的性質も類似するFe-Ni-Coの組合せを取り上げて論ずる。まず、Fe, Ni, およびCoの3元素の化学的類似性をみると、周期率表では第Ⅷ属第Ⅳ周期に属し、表9-3のように2価のイオン半径、 $M^{++}-S$ の共有結合半径ともに似た値を示し、その差はいずれも10%以内である。

表9-3 Fe, Co, Niのイオン半径と二硫化物の共有結合半径

	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺
イオン半径 [Å]*	0.75	0.79	0.83

	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂
$M^{++}-S$ 距離 (実測)	2.26	2.32	2.40

* R.D.Shannon & C.T.Prewitt (1969)

さて、次にFeを主成分鉱物とする二鉱物間のNi, Coの分配を著者の実験結果から図示すると図9-8のようになる。必ずしも直線関係が得られているわけではないが、鉄硫化鉱物中のNi, Coの関係は、他の元素の關係に比べると強い相関關係が認められる。なお図9-8で下川鉱山でのPy-Cpなどに異常値があるが、これは同鉱山でコバルトペントランド鉱、コバルトマッキナウ鉱などのコバルト鉱物が産出するので鉱物分離の不完全さのためこのような異常値が生じたと考えられる。

以上のことから、微量成分の分配係数が一定になり、地質温度計に使えるためには、すでにのべたように、4つの条件が必要であるが、自然界の分配係数をみると一定ではなく、ばらつきのみられる元素が多い。しかしFe-Ni-Coのように化学的性質の類似する元素間にあつては分配係数はかなりの規則性がみられ、今後合成実験による資料などが加えられることによって地質温度計への利用の途が開けてゆくであろう。

参 考 文 献

- Bethke, P. M. and Barton, P. B. Jr. (1971): Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Econ. Geol.*, 66, 140 ~ 163.
- Bethke, P. M., Barton, P. B. Jr. and Page, N. J. (1958): Preliminary experiments on the distribution of selenium between coexisting sulfides (abstract). *Geol. Soc. America Bull.*, 69, 1959.
- 土井正民 (1962): 別子付近の三波川変成帯とこれに伴う含銅硫化鉄鉱床. *鉱山地質*, 12, 63 ~ 83
- Ghosh-Dastidar, P., Pajari, G. E. Jr. and Trembath, L. T. (1970): Factors affecting the trace element

partition coefficients between coexisting sulfides. *Econ. Geol.*, 65, 815 ~ 837.

Halbig, J. B. and Wright, J. D. (1969): Distribution of selenium between hydrothermally synthesized sphalerite and galena at trace-level concentrations (abstract). *Trans. America Geophys Union*, 50, 339.

伊藤司郎・兼平慶一郎(1967): 滋賀県土倉鉱床の硫化鉱物の微量成分. 鉱山地質, 17, 251 ~ 260.

Kretz, R. (1959): Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneisses of south-western Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals. *Jour. Geol.*, 67, 371 ~ 402.

Kretz, R. (1961): Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: Orthopyroxene-Clinopyroxene and Orthopyroxene-Garnet. *Jour. Geol.*, 69, 361 ~ 387.

大島敬義(1958): 柵原鉱山の地質鉱床とその構造規制について. 鉱山地質, 8, 135 ~ 152.

滝本清・港種雄・広野修一郎(1963): 黄鉄鉱中の微量成分と格子定数について. 岩鉱, 50, 118 ~ 131.

立見辰雄(1952): 宮崎県槇峰鉱山産含銅硫化鉄鉱の鉱石としての性質. 鉱山地質, 2, 140 ~ 150

Wager, L. R., Vincent, E. A. and Smales, A. A. (1957): Sulphides in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Econ. Geol.*, 52, 855 ~ 903.

第 X 章 結 論

硫化鉍物中に含まれる微量元素ならびに硫黄の同位体組成は、鉍床の成因および探鉍を考えるうえで、重要な手がかりを与えるものである。しかしながら、鉍物分離の困難さ、分析精度の問題のため、従来硫化鉍物中の微量元素に関する研究は少なく、とくに層状硫化物鉍床ではほとんど行なわれていなかった。また研究範囲も鉍床に産する鉍石鉍物に限られていた。

そこで著者は、層状硫化物鉍床の黒鉍鉍床とキースラーガー型鉍床を対象に、鉍床のみならず母岩をも含めた広い範囲に産出する硫化鉍物について、鉍物分離を行ない、それらに含まれる十数種にわたる微量元素と硫黄の同位体比を測定し、実験的ならびに理論的な立場から考察を加えた。

本研究から得られた主な成果を要約して示すと以下のとおりである。

(1) 層状硫化物鉍床中の微量元素の分布状態

(a) 黒鉍鉍床（本研究では釈迦内鉍山）の主要鉍石鉍物である閃亜鉛鉍，方鉛鉍，黄鉄鉍，黄銅鉍および四面銅鉍の各鉍物に含まれる微量元素を定量分析し、黒鉍鉍床を構成する硫化鉍物中の微量元素の分布状態を明らかにした。そのなかで主なものとして、Ag は四面銅鉍，方鉛鉍とくに四面銅鉍に多く、Cd, Mn, Ga は閃亜鉛鉍に、In は黄銅鉍に、Hg は四面銅鉍および閃亜鉛鉍に濃集していること、また鉍石種で区分すると、Mn, Ag, Hg などが相対的に黒鉍（狭義）に多く、In, Bi は黄鉍，珪質鉍に多く含まれていることがあげられる。

(b) キースラーガー型鉍床（本研究では下川鉍山）の主要鉍石鉍物の磁硫鉄鉍，黄銅鉍，黄鉄鉍中の Co, Ni の分布状態を検討した。その結果、Co の含有量，Ni の含有量とも幅広い分布を示し、鉍物種別では、Co は磁硫鉄鉍，黄鉄鉍＞黄銅鉍の順に、Ni は磁硫鉄鉍＞黄鉄鉍＞黄銅鉍の順に少なくなっていることが判明した。

(2) 硫化鉄鉍中の Co/Ni にみられるキースラーガー型鉍床の特徴

成因を異にする鉍床に産出する硫化鉄鉍中の Co, Ni の含有量を比較検討した結果、黒鉍鉍床，接触交代鉍床，鉍脈鉍床に比べて、キースラーガー型鉍床の下川鉍床では Co あるいは Co/Ni の値が著しく大きいことが明らかになった。この傾向は下川鉍床以外のキースラーガー型鉍床にも認められるので、硫化鉄鉍中の Co/Ni の値の大きいことはキースラーガー型鉍床の顕著な特徴といえる。

(3) 鉍床と母岩における硫化鉄鉍中の微量元素の相違

鉱床中に産する硫化鉄鉱と母岩中に産出する硫化鉄鉱の Co, Ni の含有量を比較したところ、その挙動に大きな相違がみられた。たとえば、下川鉱山の鉱床中の磁硫鉄鉱では $Co > Ni$ であるが、母岩中のものになると $Ni > Co$ となり、逆の関係を示す。この原因としては、磁硫鉄鉱の生成過程における温度、圧力などの物理的条件の差による影響も考えられるが、鉱石と岩石の分析値にも同様の傾向が認められることから、母岩が Ni に富み、鉱液が著しく Co に富んでいたことが要因であると推定される。

(4) 閃亜鉛鉱中の微量成分と格子定数

釈迦内鉱山産の閃亜鉛鉱は、わが国の接触交代鉱床などに産する閃亜鉛鉱に比べて、Fe および Mn の含有量が少なく、Cd が多いのが特徴である。またその格子定数については、Skinner の式（閃亜鉛鉱の格子定数と閃亜鉛鉱中の Fe, Mn, Cd との関係式）から求めた値と X 線粉末回折データから求めた値とはよい一致を示す。

(5) 分配係数による地質温度計

釈迦内鉱床および下川鉱床において、共生する硫化鉱物間の微量成分の分配係数を検討した結果、熱力学からの予測とは異なり、係数が一定に近い値を示す元素は少なかった。しかしながら、化学的性質の類似する硫化鉄鉱間の Ni, Co の分配係数においては、かなりの規則性がみられ、今後合成実験による資料などが追加されれば、地質温度計への利用も可能なことを指摘した。

(6) キースラーガー型鉱床の硫黄の起源と生成環境

下川鉱山産の磁硫鉄鉱中の $\delta^{34}S$ の挙動を調べた結果、 $\delta^{34}S$ の値は $-4.2 \sim +14.3\%$ の幅広い範囲に分布し、近接した試料の間でも、同位体比が大きく変動するのが特色であった。このことと野外調査結果とを考慮すると、下川鉱床の堆積環境として、火山活動を伴い、かつ比較的閉じた系の海底ベースンが想定され、そこで海水中の硫酸イオンが還元硫黄細菌により還元され、できた硫化水素と鉱液とが反応し、硫化鉄鉱を形成したものと推論される。

(7) 硫化鉱物中の微量成分と地化学探査

(3)で述べたように、下川鉱床では、磁硫鉄鉱中の Ni, Co の含有量あるいは Co/Ni の値は鉱床中のものと母岩中のものでは大きく異なり、鉱床から離れるにしたがい Co/Ni の値は小さくなる。この現象は地化学探査を実施する場合に有効な示徴を与えるもので、特定の鉱石鉱物による地化学探査は、従来の岩石資料による地化学探査に比べると、一歩進んだより正確な指標になると思われる。

(8) 硫化鉱物中の微量成分と選鉱

(a) 下川鉱山において、Co の回収を目的として Co の賦存状態を検討した結果、磁硫鉄鉱、

黄銅鉱中に微量成分として含まれている Co は、経済的に有利に回収するには品位が低すぎる。しかしながら、部分的に多量の Co を含む黄鉄鉱が存在し、この黄鉄鉱中の Co の回収は可能なことを指摘した。

- (b) 釈迦内鉱山において、選鉱における Ag の回収率をあげるための基礎的資料として、もっとも Ag を多く含む四面銅鉱について精鉱中での分布状態を検討した。その結果、四面銅鉱の大部分は銅精鉱中に含まれ、ごく一部が鉛精鉱中にも含まれていることを明らかにした。

謝 辞

終りに、本研究を行なうにあたり、終始御教示いただいた京都大学工学部資源工学教室地質鉱床研究室教授港種雄博士に深く感謝するとともに、有益な助言と御協力をいただいた同研究室助教授日下部吉彦博士をはじめ研究室の方々に厚く御礼申し上げます。また硫黄の同位体の研究で御指導をいただいた名古屋大学理学部地球科学教室教授中井信之博士、ならびに EPMA による分析においてお世話になった京都工芸繊維大学助教授吉田直次郎博士に厚く感謝の意を表する次第である。

